



Fabricación y estudio de las propiedades de sistemas de baja dimensionalidad: capas ultrafinas de Co, nanopartículas de Co y Co@Au

Memoria presentada para optar al grado  
de Doctor en Ciencias Físicas por  
**Mercedes Díaz Lagos**

Dirigida por el Dr. **Yves Huttel**  
Tutor Prof. **Rodolfo Miranda**

---

Madrid, Noviembre 2010



*A Juan José*  
*A mis padres*





## Agradecimientos

En primer lugar quiero reconocer y agradecer la vital labor de todas las instituciones dedicadas a fomentar e incentivar la investigación científica, sin las cuales este trabajo y el de muchos otros no sería posible. Agradezco al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (MICINN) con el programa de becas de Formación de Personal Investigador (FPI) y a la Dirección del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) por la financiación a través de los diferentes proyectos de investigación y ayudas imprescindibles para completar este trabajo.

Quiero agradecer a las personas que conforman el tribunal de esta tesis por su buena disposición y tiempo para evaluar esta tesis y por las sugerencias y observaciones hechas a la misma.

Un trabajo como el presentado en esta tesis nunca es fruto del esfuerzo de una sola persona. Por tanto, he de agradecer las aportaciones que otras personas han hecho, a través de colaboraciones entre grupos, ideas, sugerencias y discusiones varias.

Mi agradecimiento especial a mi director de tesis el Dr. Yves Huttel, por su dedicación y esfuerzo puesto en este trabajo y por toda la ayuda, paciencia, guía y confianza en mí a lo largo de estos años. Pero sobre todo porque me ha proporcionado espacio para crecer como profesional, siempre serás un referente para mí.

Al Profesor Rodolfo Miranda, mi tutor de la Universidad Autónoma de Madrid, por su ayuda y disponibilidad.

A las Dras. Elisa Leonor Román García y Lidia Martínez Orellana que han participado activamente en múltiples tareas, desde la solución de pequeños problemas del día a día en el laboratorio y la discusión de aspectos relacionados con la tesis, hasta en lo personal por el apoyo constante, las palabras de aliento y la comprensión demostrada.

Daresbury Laboratory (Science and Technology Facilities Council), where the MEIS measurements have been carried out, is greatly acknowledged. Very special thanks to Professor Gerrit van der Laan for his help and contribution to this work. In particular I would like to thank Prof. van der Laan for transmitting to me his enthusiasm for performing MEIS experiments. I would like also to thank Doctors Paul Bailey, Tim Noakes and Neil Telling, for their assistance during the experiments and fruitful scientific discussions.

Al Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM) porque durante más de un año dispusimos de las instalaciones, equipos y personal para el desarrollo de gran parte de este trabajo. Quiero agradecer en particular a los Profesores Alfonso Cebollada y Gaspar Armelles, por permitirme aprender de la técnicas de fabricación y de otras cosas más de laboratorio, al igual que por su buena disposición y ayuda con las tareas planteadas. Al Dr. Jose Miguel García por su asesoría en AFM y a Rui Fermento por su colaboración en el proceso de fabricación de muestras.

A la Profesora Elena Navarro, por sus aportes y consejos en las medidas de SQUID, y por el esfuerzo y empeño para que las medidas de transporte salgan adelante.

A las Profesoras María del Mar García y Carmen Ballesteros por las medidas de SQUID, TEM y HRTEM y discusión de las mismas, han sido sin duda imprescindibles en el desarrollo de esta tesis. También a la Dra. Ana Espinosa por la colaboración en las medidas de SQUID.

Al Dr. Miguel Angel Muñoz, por su oportuna y valiosa contribución con el análisis y discusión de las medidas de MEIS. También a los Drs. Angel Muñoz y Andrés Redondo por las aportaciones relacionadas con el código RBX que han sido de gran utilidad para algunas simulaciones de las medidas de MEIS.

A las Dras. Ana Ruíz y María Alonso por su ayuda en el laboratorio.

Al Profesor Ricardo García y a la Dra. Marta Tello por la colaboración con lo relacionado a la patente de puntas de AFM.

Durante mi estancia en Cali Colombia, al Dr. Pedro Prieto y a la Dra. Maria Elena al igual que a William, Nohora, Mauricio, Alex y demás miembros del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), al grupo de la Universidad de Antioquia, a todos ellos por su buena disposición dentro y fuera del centro para que mi estancia fuera fructífera y agradable.

Desde el punto de vista personal, quiero agradecer a mis compañeros de despacho y del día a día: Lidia, Elvira, Ana, María, Elena, Lucia, Renaud, JuanMa, Carlos, Ramón, Cesar, Manuel, Daniel, Gonzalo y a los que se apuntan de vez en cuando, a todos gracias por el grato ambiente en el grupo, tanto en las horas de trabajo como en las horas de comida y ocio. A Elvira también por su buena disposición y ayuda en los detalles técnicos de la tesis. A Manuel y a Daniel también por los aportes y discusiones con lo relacionado a nanopartículas. A partir de hoy afirmamos el compromiso de amistad y apoyo en todos los momentos que sea necesario.

A todas aquellas personas del ICMM y del IMM a las que durante estos cuatro años me permitieron conocerlas y compartir más que una sonrisa y un saludo, sus experiencias. A Javi, Paqui y Puerto por todo aquello del cole y más. A todos, Gracias.

Agradecer también a aquellos amigos y familiares de fuera del instituto a: Andrés, Myriam, Arely, Patricia y Antonio en quienes encontré además de su amistad el apoyo y colaboración en momentos oportunos durante estos cuatro años.

Pero sobre todo, y sin ningún tipo de duda, los que más me han ayudado en estos años han sido mi familia. Quiero agradecer a Agustín y a mi Jota por todos los momentos que hemos vivido, algunas veces buenos y otras malos. Por estar ahí siempre que los he necesitado, diciendo lo que necesitaba escuchar y escuchando todo lo que necesitaba decir. Por su amor, paciencia, comprensión y el soportar la distancia, sin su apoyo y motivación no hubiera sido posible finalizar este trabajo. Por último y no menos importante mis padres, mis hermanos y familiares, por el apoyo incondicional y por recibirme siempre con los brazos abiertos. Para ellos simplemente no hay palabras, GRACIAS de todo corazón.

<b>Índice</b>	<b>i</b>
<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
Bibliografía . . . . .	7
<b>2 Técnicas experimentales</b>	<b>11</b>
2.1 Introducción . . . . .	13
2.2 Técnicas de crecimiento . . . . .	13
2.2.1 Evaporación por haz de electrones ( <i>e-beam</i> ) . . . . .	13
2.2.2 Sistema de crecimiento por pulverización catódica <i>Sputtering</i> . . . . .	15
2.2.3 Sistema de crecimiento de nanopartículas con fuente de agregados (ICS) .	19
2.3 Técnicas de caracterización composicional . . . . .	22
2.3.1 Dispersión de iones de energía media (MEIS) . . . . .	22
2.4 Técnicas de caracterización estructural. . . . .	36
2.4.1 Dispersión de iones de energía media (MEIS) . . . . .	36
2.4.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) . . . . .	39
2.4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	40
2.5 Técnicas de caracterización magnética . . . . .	42
2.5.1 Magnetómetro: SQUID . . . . .	43
Bibliografía . . . . .	48
<b>3 Intercara Co/V en el sistema de películas delgadas de estructura Co/V/MgO(100)</b>	<b>51</b>
3.1 Introducción . . . . .	53
3.2 Detalles experimentales . . . . .	55
3.3 Resultados y discusión . . . . .	57
3.3.1 Sistema I . . . . .	57
3.3.2 Sistema II . . . . .	64
3.4 Conclusiones . . . . .	74
Bibliografía . . . . .	76
<b>4 Estudio y caracterización de nanopartículas magnéticas de Co embebidas en matrices metálicas de Au y V</b>	<b>79</b>
4.1 Introducción . . . . .	81

4.2	Detalles Experimentales . . . . .	83
4.3	Resultados y discusión . . . . .	85
4.3.1	Caracterización morfológica con Microscopía de Fuerzas Atómicas . . . . .	85
4.3.2	Caracterización estructural por Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	93
4.3.3	Caracterización magnética: SQUID . . . . .	96
4.4	Conclusiones . . . . .	109
	Bibliografía . . . . .	110
<b>5</b>	<b>Estudio y caracterización de nanoestructuras de Co@Au y multicapas de Co/SiO</b>	<b>115</b>
5.1	Introducción . . . . .	117
5.2	Nanoestructuras de Co@Au . . . . .	119
5.2.1	Detalles experimentales . . . . .	119
5.2.2	Caracterización morfológica y estructural . . . . .	119
5.2.3	Caracterización magnética . . . . .	121
5.3	Nanopartículas de Co embebidas en una matriz dieléctrica . . . . .	127
5.3.1	Detalles experimentales . . . . .	127
5.3.2	Caracterización morfológica y estructural . . . . .	128
5.3.3	Caracterización magnética . . . . .	130
5.4	Conclusiones . . . . .	135
	Bibliografía . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>141</b>
<b>A</b>	<b>Apéndice A</b>	<b>147</b>
A.1	Desarrollos Tecnológicos . . . . .	149
A.1.1	Modificación de puntas de Microscopía de Fuerzas Atómicas mediante depósito de NPs con una fuente de agregados. . . . .	149
A.1.2	Dispositivo y procedimiento de fabricación de NPs . . . . .	153
	Bibliografía . . . . .	157
<b>B</b>	<b>Apéndice B</b>	<b>159</b>
B.1	Generalidades sobre agregados y aspectos relacionados con la técnica de gas de agregación . . . . .	161
B.1.1	Agregados, rango intermedio entre átomos y material en volumen . . . . .	161
B.1.2	Formación de agregados y teoría del crecimiento . . . . .	161
B.1.3	Mecanismos de crecimiento de agregados . . . . .	163
B.1.4	Procesos de colisión de agregados con la superficie . . . . .	166
B.2	Método de gas de agregación . . . . .	166
B.2.1	Límite de la saturación . . . . .	167
B.2.2	Parámetros de crecimiento de agregados . . . . .	168

Bibliografía . . . . .	171
<b>C Apéndice C</b>	<b>173</b>
C.1 Generalidades relacionadas con el comportamiento magnético de sistemas con nanopartículas. . . . .	175
Bibliografía . . . . .	182
<b>D Apéndice D</b>	<b>185</b>
D.1 Publicaciones a las que ha dado lugar esta tesis . . . . .	187
D.2 Eventos nacionales e internacionales . . . . .	187
D.3 Seminarios invitados . . . . .	188
<b>Índice de Figuras</b>	<b>191</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>195</b>



El presente documento corresponde a la tesis doctoral de Mercedes Díaz Lagos, dirigida por el Dr. Yves Huttel. Se realizó en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) dentro del programa de doctorado de Física de la Materia Condensada y Nanotecnología del Departamento de Física de la Universidad Autónoma de Madrid.

El trabajo de investigación comprende el estudio de sistemas de reducida dimensionalidad formados por películas delgadas de Co y V, sistemas formados por nanopartículas (NPs) magnéticas de Co embebidas en matrices no magnéticas y heteroestructuras bimetalicas de Co@Au. Las NPs de Co tienen un tamaño de  $\sim 10$  nm, el cual está ligeramente por encima del límite superparamagnético.

Con respecto a los sistemas de películas delgadas de Co y V, este estudio se centra en su caracterización composicional y estructural. Las láminas ultradelgadas se fabricaron mediante evaporación de haz de electrones *e-beam* sobre sustratos de MgO(100) y la técnica usada para la caracterización fue la dispersión de iones de energía media (Medium Energy Ion Scattering, MEIS). Se ha realizado un estudio detallado de estos sistemas en función de la temperatura (tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 773 K), con el fin de establecer si hay procesos de interdifusión y cambios estructurales inducidos por el tratamiento térmico. Se demostró que la intercara es muy abrupta a temperatura ambiente (TA) y se ha determinado el umbral de temperatura que es de 573 K para la formación de una aleación de Co/V por difusión del Co y/o V. La intercara Co/V es estable por debajo de 573 K pero a partir de 773 K se pone en evidencia la formación de una aleación ordenada de Co y V.

En el trabajo también se presenta un estudio minucioso de preparación y caracterización de sistemas basados en NPs de Co embebidas en matrices metálicas de Au y V generados por combinación de dos técnicas experimentales: la convencional técnica de pulverización catódica o de *sputtering* con magnetrón y la técnica de agregación de gases usando una fuente de agregados (Ion Clusters Source, ICS). Se varió sistemáticamente la concentración de agregados en superficie (de 12 a 75 %) y se mantuvo constante su tamaño, con el fin de estudiar la influencia de la matriz y de la concentración de NPs en las propiedades magnéticas. Se demostró que la densidad de recubrimiento influye en las propiedades magnéticas así como la matriz en la cual están embebidas las NPs de Co. Se encontró un umbral de concentración para las NPs de Co en torno al 20 % a partir del cual las propiedades magnéticas cambian. En cuanto al efecto de la matriz se determinó que la matriz de V al estar interactuando con las NPs de Co hace que el sistema sea magnéticamente más duro comparado con el caso de la matriz de Au.

Considerando el umbral de concentración determinado en el caso de NPs de Co embebidas en matrices metálicas de Au y V, debajo del cual los agregados pueden tener un comportamiento

magnético individual, se fabricaron y caracterizaron sistemas más complejos donde el tamaño medio de partícula se mantiene y la concentración es baja para asegurar un sistema de NPs con comportamiento individual. El primer sistema hace referencia a NPs de Co@Au obtenidas con la fuente de agregados con un blanco mixto de Co<sub>95</sub>Au<sub>5</sub>. Para este estudio se varió la temperatura del sustrato durante el depósito. El objetivo de este estudio, en oposición al caso de NPs de Co embebidas en matriz de Au, es determinar si ocurren procesos de segregación superficial inducidos por la temperatura, que eviten la oxidación de las NPs de Co por formación de estructuras *core/shell*. El segundo sistema se refiere a NPs de Co embebidas en una matriz de SiO<sub>1.8</sub> formando multicapas obtenidas por depósito secuencial usando una fuente de agregados y la técnica de *sputtering* con magnetrón. Se encontró para ambos casos que estos sistemas presentan las características asociadas al fenómeno de *exchange bias* (EB).

En general, con el método de preparación utilizado se obtienen NPs de tamaño y densidad de recubrimiento controlado. Las propiedades morfológicas de estos agregados estudiadas mediante microscopía de fuerzas atómicas, AFM y microscopía electrónica de transmisión, TEM, indican que las NPs aterrizan suavemente sobre el sustrato mantenido a temperatura ambiente, lo cual tiene la ventaja que los agregados no se deforman y mantienen la forma esférica. El tamaño de los agregados sigue una distribución Log normal con una estrecha distribución de tamaños. Por otra parte, la caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestran que las NPs son policristalinas y presentan cambios estructurales donde se pone en evidencia la fase fcc o hcp dependiendo de la temperatura de fabricación. Las propiedades magnéticas obtenidas de la caracterización con un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), indican que el comportamiento magnético está influenciado por el balance entre la anisotropía magnética uniaxial, la distribución de tamaños de NPs, el recubrimiento y una anisotropía superficial asociada con la intercara matriz-NPs. Los valores de magnetización (remanencia, coercitividad y temperatura de bloqueo) han puesto en evidencia la complejidad de los sistemas estudiados.

El trabajo se completa con la presentación de dos desarrollos tecnológicos que han dado lugar a dos patentes y en los que está involucrada el uso de la fuente de agregados (ICS).



## **Introducción**



Los avances en el estudio de materiales magnéticos desde los últimos años de la década de los 70 vienen marcados en gran parte por las mejoras de las técnicas de vacío. Este perfeccionamiento permitió el desarrollo de técnicas de crecimiento con las que se consigue el depósito de películas delgadas con espesor controlado a escala atómica. Las películas delgadas fueron los primeros sistemas de reducida dimensionalidad utilizados para el desarrollo de aplicaciones y la investigación de nuevos fenómenos.

La aparición de técnicas experimentales y métodos capaces de fabricar nanoestructuras de manera controlada [1, 2], han llevado a adelantos importantes en la preparación y estudio del comportamiento de estos materiales. Entre los métodos se destacan los métodos químicos [3, 4, 5], de deposición química de vapor (CVD) [6, 7] y los de pulverización catódica o *sputtering* entre otros. Además, la configuración final de estas nanoestructuras puede modificarse fácilmente a través de tratamientos térmicos específicos (como por ejemplo, en hornos convencionales o a través de calentamiento por efecto Joule).

En esta búsqueda de materiales con propiedades modulables los sistemas formados por nanopartículas (NPs)<sup>1</sup> resultan de un extraordinario interés, ya que por sí mismas, debido a su reducida dimensionalidad, presentan propiedades muy diferentes a las de los materiales constitutivos en volumen. Estas propiedades modificadas aparecen como consecuencia de varios factores, como el relativo alto número de átomos situados en la superficie, la aparición de efectos cuánticos de tamaño, etc. Sin embargo, para cualquier aplicación tecnológica las NPs deben estar soportadas sobre un sustrato o embebidas en una matriz que puede ser aislante, conductora, cristalina o amorfa y puede contener más de una fase cristalina de diferentes materiales. El hecho de que una fracción relativamente alta de átomos se sitúe en la superficie, hace que las NPs sean muy sensibles al medio que las rodea, influyendo considerablemente la naturaleza de la matriz en sus propiedades y por tanto en las propiedades globales del sistema. Por ello, el estudio combinado de los efectos de tamaño en las NPs y los efectos relacionados con la matriz en la cual se encuentran embebidas, es importante ya que las propiedades físicas pueden producirse o modificarse de acuerdo al interés científico o tecnológico.

Las reducidas dimensiones de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que en su conjunto presenten una variedad de propiedades físicas, que además de su relevancia tecnológica, forman un sistema único para estudiar diversos problemas interesantes, tales como el superparamagnetismo [8, 9, 10], la cinética de nucleación y crecimiento de granos [11, 12], el comportamiento de tipo vidrio de espín [13, 14], la polarización magnética, entre otros. Por otro lado, el interés en los sistemas con estas particularidades fue reforzado últimamente por el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) en estructuras granulares formadas por dos elementos metálicos, como Fe-Ag o Cu-Co [15, 16]. Recientemente, otros sistemas nanoscópicos como los compuestos metal-aislante también han presentado características de magnetotransporte interesantes, tal es el caso de la llamada magnetoresistencia túnel (TMR) [17] o el efecto Hall gigante (GHE) [18].

---

<sup>1</sup>Se aplica el término nanopartícula para denominar a las partículas que cuentan con una o varias de sus dimensiones dentro de la nanoescala, es decir, por debajo de 100 nm.

En resumen, con una elección apropiada de elementos y estructuras, la comprensión y aplicación de las propiedades magnéticas de nuevos materiales magnéticos pueden tener un impacto tecnológico directo, en particular se puede destacar la utilización de NPs para la producción de imanes mucho más efectivos o de materiales magnéticos blandos con menores pérdidas de energía, así como también en la producción de microsensores magnéticos y una variedad de otras aplicaciones tales como en diagnóstico médico, catálisis, ferrofluidos para uso en medicamentos, pigmentos en pinturas y cerámicas [19, 20, 21, 22, 23]. Además, el gran impulso que ha dado en los últimos años el estudio de estos sistemas, se debe a las enormes perspectivas de su uso en procesamiento de información y almacenamiento de datos [24, 25].

La mayoría de aplicaciones cuentan con que el orden magnético de las NPs sea estable en el tiempo. Sin embargo, con la reducción del tamaño de la partícula la energía de anisotropía magnética por partícula, responsable de mantener el momento magnético a lo largo de ciertas direcciones, llega a ser comparable a la energía térmica. Cuando esto ocurre las fluctuaciones térmicas inducen una inversión aleatoria del momento magnético con el tiempo, y las NPs pierden su orden magnético estable [26]. Por eso, la demanda de la miniaturización entra en conflicto con el superparamagnetismo causado por la reducción de la energía de anisotropía por partícula: esto constituye el llamado “límite superparamagnético” [27, 28]. Aparte del efecto de tamaño, el comportamiento de las NPs está influenciado por los efectos de proximidad entre las partículas vecinas. Cuando la densidad de las NPs se incrementa progresivamente, las interacciones dipolares interpartículas conllevan a que aparezca un comportamiento colectivo [29, 30], es decir, los momentos de las partículas ya no cambian independientemente [31, 32]; adicionalmente, por encima de una densidad crítica hay una tendencia de las NPs a coalescer formando agregados de mayor tamaño [33].

Dentro de los elementos que estudiaremos a lo largo de esta tesis están el Co y el V. El Co en volumen tiene estructura hexagonal (hcp) a temperatura ambiente y sufre una transformación de fase martensítica a estructura cúbica (fcc) a 683 K. El V es cúbico (bcc) y paramagnético en volumen, pero se ha predicho que puede ser magnético cuando se modifica la estructura electrónica, lo que puede lograrse cambiando la geometría local de átomos de V en las superficies, agregados y aleaciones. Probablemente las modificaciones más relevantes a nanoescala aparecen en las propiedades magnéticas [34, 35, 36].

Además de las modificaciones cuantitativas de las propiedades magnéticas de los nanomateriales, se ha afirmado que muchos materiales muestran comportamiento magnético a nanoescala a pesar de su carácter no magnético en volumen. Este aspecto ha generado controversias por que los experimentos no son reproducibles. En los procedimientos estándar cuando se manipulan muestras para medidas magnéticas se induce la aparición de señales magnéticas del orden de  $10^{-4}$  emu. Estas señales pueden despreciarse cuando se miden cantidades grandes de material magnético con alta imanación de saturación ( $M_s$ ), pero deben considerarse cuando se miden materiales con un número de átomos magnéticos pequeño cuya señal es débil. Indudablemente hay otras señales que tienen su origen por ejemplo por contaminación relacionada con los pro-

cedimientos de medida o aquella contaminación homogénea de la muestra que es proporcional a la masa de la muestra [37], por lo cual se debe ser especialmente cuidadoso en la preparación y manipulación de muestras durante la medida, para evitar posibles fuentes de error [37] que puedan llevar a resultados erróneos.

En el presente trabajo se pretende contribuir a resolver algunas de las incógnitas que se plantean en torno a los sistemas 2D constituidos por películas delgadas de Co y V. Además se presenta un estudio minucioso de la preparación, caracterización y propiedades físicas de nuevos sistemas basados en NPs de Co embebidas en matrices metálicas de Au, V y una matriz dieléctrica de  $\text{SiO}_{1.8}$  generados por combinación de dos técnicas experimentales: la convencional técnica de pulverización catódica *sputtering* magnetrón y la técnica de agregación de gases usando una fuente de agregados (ICS), así como también de heteroestructuras bimetalicas de Co@Au. Todo esto con la finalidad de aportar los procedimientos y datos experimentales que permitan relacionarlos con su naturaleza, tamaño medio de partícula e interacción entre ellas y de esta forma comprender mejor los fenómenos magnéticos asociados.

La memoria se ha estructurado de la siguiente forma:

**Capítulo 2:** en él se describen las técnicas experimentales usadas en este trabajo detallando especialmente aquellas que se han implementado como parte del mismo.

**Capítulo 3:** se dedica al estudio de sistemas magnéticos formados por lámina delgadas de Co y V. La aparición, por ejemplo, de momentos magnéticos en metales que no son magnéticos en su volumen proporciona un desafío para los estudios teóricos y experimentales. De hecho, recientes estudios destacan la importancia de las propiedades de la intercara para el acoplo magnético entre las capas de metales de transición en sistemas multicapas compuestos por materiales magnéticos y no magnéticos; sea cual sea el sistema las propiedades físicas son completamente diferentes de los correspondientes materiales en volumen. La técnica que se empleó para el estudio de este sistema fue: dispersión de iones de energía media (Medium Energy Ion Scattering, MEIS) realizadas en las instalaciones de Daresbury en el Reino Unido (STFC: The Science & Technology Facilities Council); esta técnica es especialmente adecuada para el estudio de superficies por su alta resolución en profundidad. Por tanto, mediante la técnica de MEIS se estudia la intercara Co/V a diferentes temperaturas así como las modificaciones en la microestructura que induce el cambio de temperatura.

**Capítulo 4:** está dedicado al estudio de NPs de Co embebidas en matrices metálicas: diamagnética de Au y una matriz paramagnética de V. En estos sistemas se varía sistemáticamente la concentración de partículas manteniendo constante su tamaño con el fin de determinar como influyen el recubrimiento y la matriz en la respuesta magnética del sistema y las posibles interacciones entre partículas. En cada caso se describe el proceso de preparación y se presenta una completa caracterización morfológica y estructural de los sistemas, requisito fundamental para el análisis e interpretación de las propiedades magnéticas.

**Capítulo 5:** se presenta el estudio de NPs generados por un blanco mixto de Co@Au, donde los depósitos se han hecho a diferentes temperaturas del sustrato y sistemas magnéticos

de NPs de Co embebidas en una matriz dieléctrica de  $\text{SiO}_{1.8}$  formando multicapas. Se ha hecho la caracterización morfológica, estructural y magnética de los dos sistemas. Estos materiales exhiben, desde el punto de vista magnético una propiedad interesante que ha sido objeto de un gran esfuerzo investigador conocido como *exchange bias* (EB).

**Capítulo 6:** en este capítulo se resumen las conclusiones generales más relevantes.

La memoria se completa con la presentación de cuatro apéndices. El apéndice A, está dedicado a la descripción de las aportaciones tecnológicas que han surgido durante el desarrollo del trabajo y que han dado lugar a la presentación de dos patentes; en el apéndice B, se presentan algunos aspectos relacionados con la técnica de gas de agregación; en el apéndice C, se presentan algunas generalidades sobre el magnetismo asociado al estudio de NPs y para terminar en el apéndice D, se presentan las publicaciones y participaciones en eventos científicos de carácter nacional e internacional realizados durante el periodo de tesis doctoral.

## Bibliografía

- [1] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.-L. Maurice and A. Vaurès, “*Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions*” *Physical Review B* **65** (9) 094409 (2002).
- [2] R. P. Cowburn, A. O. Adeyeye and M. E. Welland, “*Controlling magnetic ordering in coupled nanomagnet arrays*” *New Journal of Physics* **1** (1) 16 (1999).
- [3] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White and S. Sun, “*Dumbbell-like Bifunctional AuFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*” *Nano Letters* **5** (2) 379–382 (2005). PMID: 15794629.
- [4] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter and C. J. O’Connor, “*Gold-Coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Field-Induced Self-Assembly*” *Journal of Solid State Chemistry* **159** (1) 26 – 31 (2001).
- [5] Y. Bao and K. M. Krishnan, “*Preparation of functionalized and gold-coated cobalt nanocrystals for biomedical applications*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293** (1) 15 – 19 (2005). Proceedings of the Fifth International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers.
- [6] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang and C. M. Lieber, “*Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures*” *Nature* **420** (6911) 57–61 (2002).
- [7] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura and H. Dai, “*FeCo/graphitic shell nanocrystals as advanced magnetic resonance imaging and near infrared agents*” *Nature Materials* **5** (12) 971–976 (2006).
- [8] S. Mørup and E. Tronc, “*Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles*” *Physical Review Letters* **72** (20) 3278–3281 (1994).
- [9] J. García-Otero, A. García-Bastida and J. Rivas, “*Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **189** (3) 377 – 383 (1998).
- [10] C. L. Chien, “*Granular magnetic solids (invited)*” *Journal of Applied Physics* **69** (8) 5267–5272 (1991).
- [11] A. Hutten and G. Thomas, “*Investigation of heterogeneous Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> alloys with giant magnetoresistance*” *Ultramicroscopy* **52** 581 (1993).
- [12] A. Lopez, “*Magnetic AC susceptibility study of the cobalt segregation process in melt-spun Cu-Co alloys*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **187** 221 (1998).
- [13] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogués, F. Lucari, F. D’Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc and J. P. Jolivet, “*From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in gamma – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle assemblies*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **187** (2) L139 – L144 (1998).
- [14] J. Childress and C. Chien, “*Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys*” *Physical Review B* **43** 8089–8093 (1991).

- [15] A. Berkowitz, “*Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys*” Physical Review Letters **68** 3745 (1992).
- [16] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, “*Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular  $\text{Cu}_{100-x} - \text{Co}_x$  alloys*” Physical Review B **52** 15398–15411 Dec (1995).
- [17] S. Mitani, H. Fujimori and S. Ohnuma, “*Temperature dependence of tunnel-type GMR in insulating granular systems*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **177-181** (Part 2) 919 – 920 (1998). International Conference on Magnetism (Part II).
- [18] A. B. Pakhomov, X. Yan and B. Zhao, “*Giant Hall effect in percolating ferromagnetic granular metal-insulator films*” Applied Physics Letters **67** (23) 3497–3499 (1995).
- [19] R. H. Kodama, “*Magnetic nanoparticles*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200** (1-3) 359 – 372 (1999).
- [20] S. Solinas, G. Piccaluga, M. P. Morales and C. J. Serna, “*Sol-gel formation of gamma –  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites*” Acta Materialia **49** (14) 2805 – 2811 (2001).
- [21] C.J.Fernández, “*Structure and magnetic properties of alloy-based nanoparticles silica composites prepared by ion-implantation and sol-gel techniques*” Materials Science and Engineering:C **15** 59–61 (2001).
- [22] Q. Liu, Z. Xu, J. A. Finch and R. Egerton, “*A Novel Two-Step Silica-Coating Process for Engineering Magnetic Nanocomposites*” Chemistry of Materials **10** (12) 3936–3940 (1998).
- [23] D. Niznansky, N. Viart and J. Rehspringer, “*Nanocomposites  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -preparation by sol-gel method and physical properties*” Journal of Sol-Gel Science and Technology **8** 615–618 (1997). 10.1007/BF02436910.
- [24] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues, “*Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*” Nature **423** (6942) 850–853 (2003).
- [25] J. M. Qiu and J. P. Wang, “*Tuning the Crystal Structure and Magnetic Properties of FePt Nanomagnets*” Advanced Materials **19** 1703 (2007).
- [26] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*. Oxford Univ. Press, New York (1997).
- [27] D. Weller and A. Moser, “*Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording*” IEEE Transactions Magnetics **35** 4423–4439 (1999).
- [28] D. A. Thompson and J. S. Best, “*The future of data storage technology*” IBM Journal of Research and Development **44** 311–322 (2000).
- [29] J. F. Löffler, H.-B. Braun and W. Wagner, “*Magnetic Correlations in Nanostructured Ferromagnets*” Physical Review Letters **85** (9) 1990–1993 (2000).
- [30] V. F. Puentes, P. Gorostiza, D. M. Aruguete, N. G. Bastus and A. P. Alivisatos, “*Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy*” Nature Materials **3** (4) 263–268 (2004).
- [31] X. Chen, S. Sahoo, W. Kleemann, S. Cardoso and P. P. Freitas, “*Universal and scaled relaxation of interacting magnetic nanoparticles*” Physical Review B **70** (17) 172411 (2004).



- [32] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak and W. C. Nunes, “*Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets*” Physical Review B **64** (14) 144420 (2001).
- [33] S. Sankar, A. E. Berkowitz and D. J. Smith, “*Spin-dependent transport of Co – SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation*” Physical Review B **62** (21) 14273–14278 (2000).
- [34] B. V. Reddy, M. R. Pederson and S. N. Khanna, “*Magnetic character of V<sub>2</sub> dimers on Cu(001)*” Physical Review B **55** R7414–R7417 Mar (1997).
- [35] S. E. Weber, B. K. Rao, P. Jena, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller and P. H. Dederichs, “*Magnetism of free and supported vanadium clusters*” Journal of Physics: Condensed Matter **9** (48) 10739 (1997).
- [36] K. Lee and J. Callaway, “*Possibility of many magnetic states in cluster systems: V and Cr clusters*” Physical Review B **49** 13906–13912 May (1994).
- [37] M. A. Garcia, E. F. Pinel, J. de la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernandez, J. J. Romero, M. S. M. Gonzalez and J. L. Costa-Kramer, “*Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism*” Journal of Applied Physics **105** (1) 013925 (2009).



2

## **Técnicas experimentales**



## 2.1 Introducción

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales más importantes utilizadas en esta tesis y los fundamentos físicos en los cuales se basan. La preparación y caracterización de sistemas de películas delgadas y de NPs magnéticas exige la utilización de un gran número de técnicas experimentales, tanto de crecimiento y caracterización composicional y estructural, como de caracterización magnética. Este capítulo se divide en cuatro grandes bloques. El primero está dedicado a la descripción de las técnicas de crecimiento utilizadas para la preparación de los sistemas de películas delgadas y de NPs. En el segundo bloque se describen las técnicas de caracterización composicional y química, centrando la atención en la técnica de dispersión de iones de media energía o Medium Energy Ion Scattering (MEIS); en el tercer bloque presentamos las técnicas de caracterización estructural y morfológica empleadas, como la técnica de MEIS, microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM). En último bloque se presenta lo relacionado con la caracterización magnética.

## 2.2 Técnicas de crecimiento

Para la preparación de los sistemas de películas delgadas y de NPs que se presentan en esta tesis se utilizaron cuatro técnicas: evaporación por haz de electrones (*e-beam*), célula Knudsen, pulverización catódica o *sputtering* con magnetrón y usando una fuente de agregados que trabaja bajo el mismo principio del *sputtering* con magnetrón. Estas técnicas permiten el depósito de materiales con ritmos controlados y estables. Una de sus mayores ventajas es que se desarrollan en condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV), evitando la entrada de contaminantes en la estructura y preservando las propiedades de los materiales. A continuación describiremos brevemente los principios de cada una de ellas y daremos los detalles de los sistemas desarrollados en esta tesis.

### 2.2.1 Evaporación por haz de electrones (*e-beam*)

La evaporación por calentamiento mediante haz de electrones *e-beam*, es una técnica de origen físico. Se trata de un proceso de evaporación muy versátil, que permite el depósito de casi cualquier material que no se descomponga durante la evaporación y con buena adherencia sobre el sustrato. Esto se logra mediante calentamiento por bombardeo de electrones, el cual provoca un aumento de la temperatura del evaporante que se puede utilizar en forma de barra o contenido en un crisol de material adecuado, causando su evaporación. Generalmente se usan en barra cuando se trabaja con materiales como: W, Ta, Mo, C, Pt, Cr, Ti, Fe entre otros. Aquellos materiales con alta conductividad térmica y bajo punto de fusión como la Ag, Au, Al, Ni entre otros, necesitan evaporarse usando un crisol, los cuales son fabricados de materiales refractarios. En nuestro caso usamos un crisol de W para crecer las películas delgadas de V y para crecer la películas de Co usamos un crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Una fotografía y un esquema interno del evaporador (EFM 3/4 con área de depósito de 5 a 50 mm dependiendo de la distancia entre el final del evaporador y la muestra) se muestran en la figura 2.1.

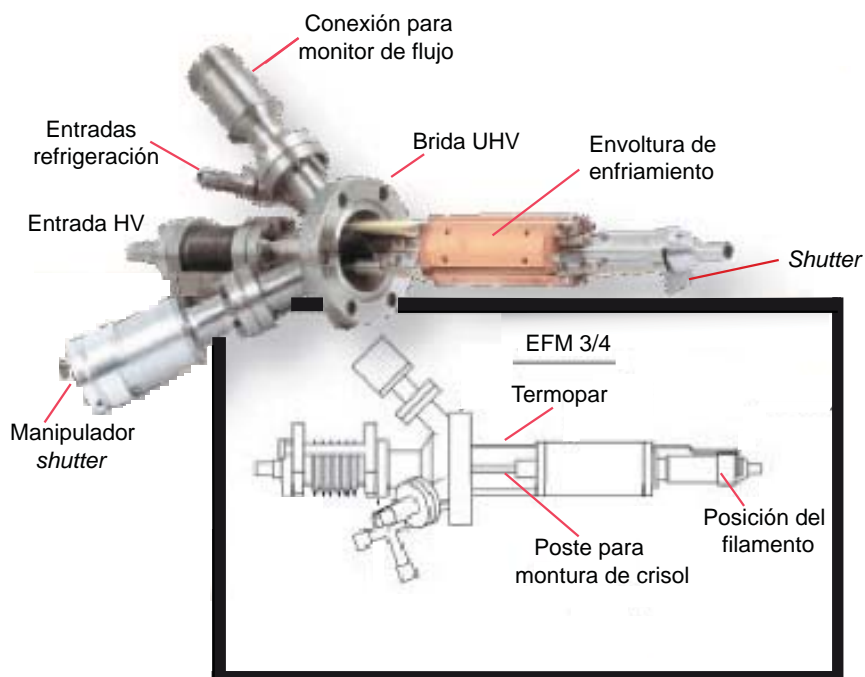


Figura 2.1: imagen y esquema del evaporador usado para el crecimiento de muestras.

Una fotografía del evaporador dispuesto en la cámara de preparación se muestra en la figura 2.2.

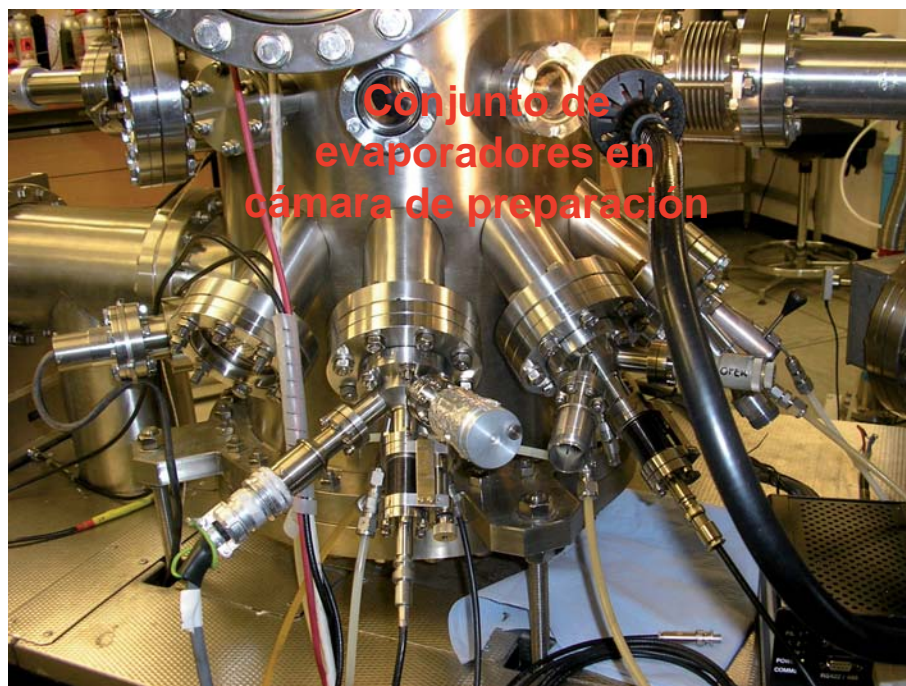


Figura 2.2: imagen de los evaporadores dispuestos en la cámara de preparación de las instalaciones de MEIS (Laboratorio de Daresbury STFC).

Mediante esta técnica se crecieron muestras de Co y V con una composición nominal de:

- 20 Å Co / 80 Å V / MgO(100), que lo denominaremos Sistema I,
- 2.5 Å Co / 70 Å V / MgO(100), este será el Sistema II.

### 2.2.2 Sistema de crecimiento por pulverización catódica *Sputtering*

La pulverización catódica, también conocida como *sputtering*, es una de las técnicas de depósito de láminas delgadas más utilizada tanto en investigación fundamental como en la industria [1]. Permite el depósito de materiales conductores y aislantes, así como la formación de compuestos distintos a los de partida mediante codepósito o pulverización catódica reactiva. El mecanismo físico de la pulverización catódica es puramente mecánico y consiste en el bombardeo del blanco del material a depositar por iones procedentes de un plasma de gas inerte a una presión cercana a  $10^{-3}$  mbar. Estos, al chocar con el material, son capaces de arrancar átomos que salen eyectados en todas las direcciones y se depositan en un sustrato, formando un depósito controlado. Existen diferentes métodos dependiendo del modo de generación del plasma y de su confinamiento, los cuales se presentan con más detalle a continuación.

**La pulverización catódica en tensión continua DC.** Es la técnica más sencilla y a la vez menos versátil, siendo solamente utilizable con materiales conductores. El sustrato se coloca enfrente al blanco del material que se desea depositar, a pocos centímetros y conectado a tierra. Tras bombear y hacer vacío en la campana se introduce un gas inerte (generalmente Ar por su baja reactividad) con presiones típicas entre  $10^{-2}$  y 1 mbar, y se aplica un potencial negativo sobre el blanco (cátodo) de entre 0.5 y 5 kV. En este momento comienzan a circular pequeñas corrientes iónicas y electrónicas. Debido a la diferencia de masa entre electrones e iones, la energía cinética se transfiere más rápido a los primeros, de modo que para altos voltajes colisionan con átomos neutros y producen más iones y electrones secundarios. Si la presión del gas está entre ciertos valores, el fenómeno se amplificará hasta su estado de equilibrio, donde las neutralizaciones compensan a las ionizaciones y el plasma es estable. Los iones positivos de Ar son atraídos y chocan contra el blanco, arrancando material que sale eyectado en todas las direcciones y forma un depósito controlado sobre el sustrato. Con esta técnica es posible controlar el ritmo de depósito variando la presión en la campana o el voltaje aplicado en el blanco.

**La pulverización catódica en radiofrecuencia RF.** Apareció como respuesta a la necesidad de pulverizar materiales dieléctricos, que no pueden serlo mediante la pulverización catódica DC. Para ello, se aplican campos alternos en el rango de la radiofrecuencia por encima de 50 kHz. A estas frecuencias los electrones son capaces de sostener el plasma sin necesidad de electrones secundarios, de modo que la tensión aplicada en el blanco puede bajar considerablemente hasta 100 V y la presión puede descender hasta  $10^{-3}$  mbar. A estas frecuencias el voltaje RF se puede acoplar a cualquier tipo de impedancia, de modo que se produce pulverización sin necesidad de que el blanco sea conductor.

***Sputtering con magnetrón.*** En 1935 Penning [2] fue el primero en estudiar el *sputtering* a baja presión con un campo magnético transversal superpuesto a una descarga DC y fue en 1974 cuando Chapin [3] lo incluyó en el proceso de *sputtering*. La diferencia entre los dos procesos convencionales y los de magnetrón es que se utiliza el campo magnético generado por un conjunto de imanes situados bajo el blanco para confinar los electrones en las cercanías de su superficie. Los electrones siguen trayectorias helicoidales en torno a las líneas de campo, provocando un mayor número de colisiones con los átomos de gas, y haciendo más efectivo el proceso de ionización. Esta configuración permite obtener un plasma estable a menores presiones de Ar y aumentar, si es necesario, la velocidad de depósito. Para atraer los iones de Ar hacia el blanco y generar la pulverización se pueden usar tanto voltajes continuos como alternos, de modo que el método es aplicable a materiales conductores y aislantes. El principal inconveniente de este mecanismo, es que debido a las formas de las líneas de campo, el plasma no desgasta por igual a todas las zonas de la superficie del cátodo, lo cual reduce la vida de este, al no aprovecharse todo el material.

Existen magnetrones con distintas geometrías, pero el más utilizado hoy en día es el magnetrón planar, introducido en la década de 1970. Este sistema permite trabajar a presiones más bajas ( $10^{-3}$  mbar) y a voltajes más bajos ( $\sim 300 - 500$  V). Las ventajas son numerosas; no sólo se ha aumentado la calidad y el ritmo de crecimiento de las láminas, sino que ésta es la geometría natural para cubrir sustratos planos de manera uniforme. Además las partículas arrancadas tienen energías superiores a las obtenidas mediante evaporación térmica, lo cual mejora la adhesión a los sustratos, y no es necesario mantener éstos a altas temperaturas.

Cuando se produce la descarga (gracias a la aplicación de un voltaje negativo) el anillo definido por el campo magnético concentra un gran número de electrones, provenientes tanto del gas ionizado como del blanco, debido al impacto que sobre éste efectúan los iones. Estos electrones se ven sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. Los electrones describen trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de campo hacia el centro del blanco, y son repelidos por el potencial negativo y por la alta densidad de líneas de campo en esa región. Cuando los electrones tienen una trayectoria radial hacia el exterior, pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger estas cargas y evitar que lleguen al sustrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de todos estos movimientos es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esa zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor. El proceso se detalla en la figura 2.3

Otra de las ventajas del *sputtering* con magnetrón es la sencillez del control del ritmo de crecimiento de las capas depositadas. Los magnetrones se regulan normalmente en corriente, ya que, aunque el ritmo sea proporcional a la potencia aplicada, el voltaje tiene una dependencia muy pequeña con la corriente, de la forma  $I = kV^n$ , donde  $n$  es típicamente, mayor que 5. Es decir que la energía de los iones incidentes no es mucho mayor para corrientes grandes [4].



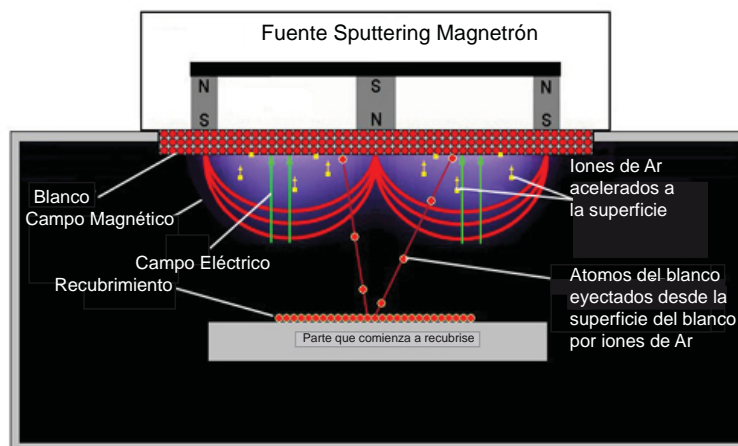


Figura 2.3: esquema que explica el proceso de *Sputtering*.

Normalmente se usa Ar. Resulta esencial el uso de un gas noble, a no ser que se desee que el gas reaccione con el blanco. Además, es importante que el ion incidente tenga una masa lo suficientemente grande para que la transmisión de momento a los átomos del blanco sea eficiente. Existen trabajos en los cuales se ha estudiado el efecto del uso de gases nobles más pesados, como el Kriptón o el Xenón, en los que se ve que tanto los ritmos de crecimiento como las características de las láminas preparadas varían con respecto a las preparadas usando Ar. Sin embargo, y debido principalmente al alto precio de estos gases, es el Ar el más utilizado.

- *Equipos experimentales*

Para el desarrollo de la segunda parte de este trabajo correspondiente al uso de la técnica por *sputtering* con magnetrón en UHV para fabricar sistemas de NPs de Co (fabricadas con fuente de agregados ICS) embebidas en matrices de metálicas de V, Au y matiz dieléctrica de óxido de silicio, se colaboró con el departamento de Fabricación y Caracterización de Nanoestructuras del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en el grupo del Prof. Alfonso Cebollada. Al equipo de fabricación mediante *sputtering* con magnetrón en UHV de este centro, se acopló el sistema de crecimiento de NPs usando la fuente de agregados (ICS) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) también del CSIC. Aunque estos dos sistemas tienen geometrías y control del proceso diferente, poseen el mismo principio físico de funcionamiento. La combinación de los dos y las ventajas del uno como del otro nos han permitido fabricar varias series de muestras de manera controlada, específicamente matrices de V, Au y  $\text{SiO}_{1.8}$  con el sistema del IMM y NPs de Co con el equipo del ICMM. A continuación se dan detalles técnicos de los equipos usados.

Por una parte el sistema del IMM está equipado con cuatro magnetrones planos, circulares de 2" de diámetro. Para nuestro caso usamos el sistema de pulverización catódica magnetrón comercial (*AJA International*), del cual se muestra un esquema en la figura 2.4 con un blanco de V (99.7% de pureza de la casa *Kurt J. Lesker*) y de Au (99.99% de pureza de *AJA International*).

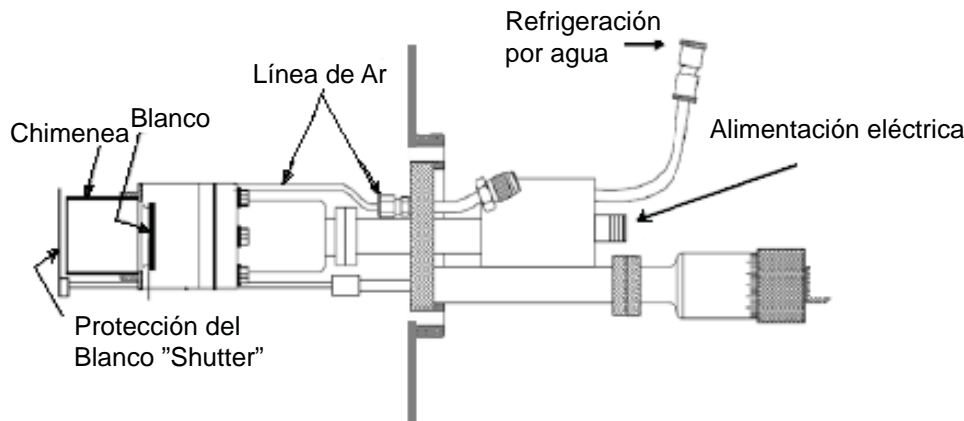


Figura 2.4: partes principales de un magnetrón comercial AJA International.

Para alimentarlos se dispone de una fuente de corriente continua (*Advance Energy MDX500*), y de una segunda que opera en radiofrecuencia. El bombeo de la campana principal se realiza mediante una bomba turbomolecular (asistida con una rotatoria) con capacidad de bombeo de  $500 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ , capaz de mantener la presión base de la campana en el rango del UHV ( $10^{-9} \text{ mbar}$ ). Esta presión se alcanza tras realizar un horneado previo de los distintos elementos que configuran la campana. Para la introducción de las muestras de forma rápida y sin romper el vacío principal se dispone de una precámara, con un sistema de bombeo independiente. Esta precámara permite la introducción de sustratos para el depósito con tiempos previos de bombeo cortos (en torno a 30 minutos). Una válvula de fugas permite la introducción de Ar en la campana con un control preciso del flujo.

De otra parte tenemos el sistema de crecimiento de NPs del ICMM mediante una fuente de agregados (ICS). Los detalles del equipo y las particularidades de la técnica los presentaremos en la sección 2.2.3. En la figura 2.5 se muestra el equipo completo utilizado.

Es necesario tener en cuenta que al comienzo del proceso de *sputtering*, el material eyectado desde el blanco, que tiene una pureza en torno a 99.9% como se mencionó anteriormente, está contaminado en superficie por óxidos del mismo u otros compuestos. Por eso, es preciso hacer un *pre-sputtering*, esto es, una limpieza del blanco mediante bombardeo con iones Ar.

La presión base en la campana de *sputtering* es del orden de  $10^{-9} \text{ mbar}$ , la presión de Ar durante el depósito es constante, para el caso de V es  $3\cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  y para el Au de  $1\cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ . La potencia aplicada al magnetrón para el crecimiento de estas láminas ha sido de 20 W, lo que permite ritmos de depósito de  $0.2 \text{ Å}\cdot\text{s}^{-1}$  para el V y  $2 \text{ Å}\cdot\text{s}^{-1}$  para el Au. Para el depósito de óxido de silicio la potencia aplicada al magnetrón fue de 150 W y el ritmo de depósito fue de  $9 \text{ Å}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para todas las muestras usamos sustratos de Si(100) con el óxido nativo; estos son cortados en dimensiones de  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  de una oblea de Si(100) de diámetro 2" y espesor  $380 \pm 25 \text{ μm}$ , dopada con Boro (tipo p) de ITME (Institute of Electronic Materials Technology). Antes del depósito los sustratos se desgasificaron previamente a 423 K durante 30 minutos en UHV, con el fin de remover la contaminación provocada por la exposición atmosférica, y se

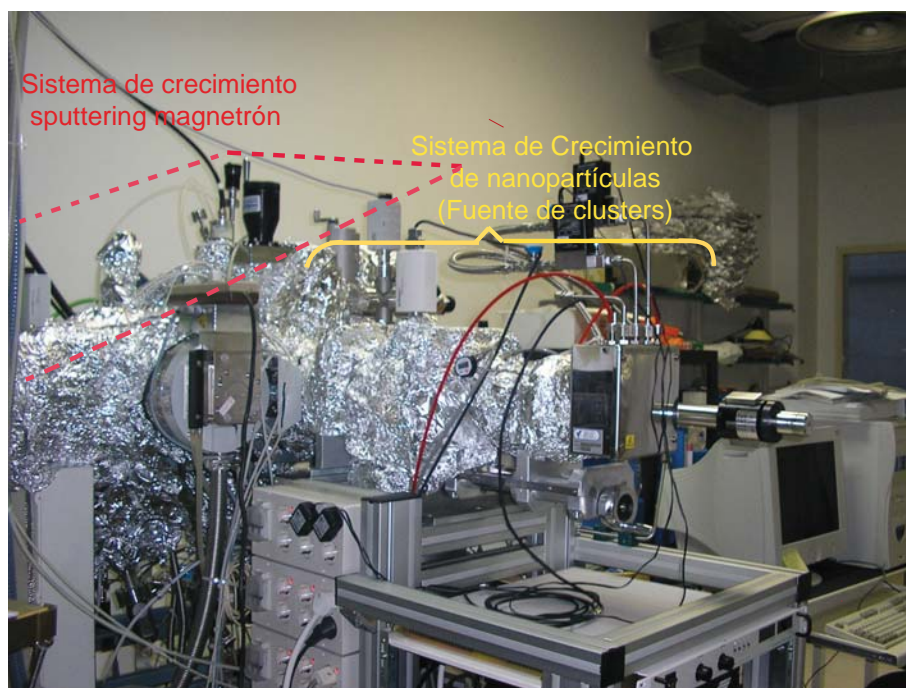


Figura 2.5: equipo de *sputtering* con magnetrón del IMM acoplado a la fuente de agregados (ICS) del ICMM.

dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente antes de realizar los respectivos depósitos (V, Au, Co). Todos los depósitos se realizaron manteniendo los sustratos a temperatura ambiente. Siempre se creció una muestra de referencia de nanopartículas de Co, la cual se midió con AFM para establecer el tamaño de las NPs y el porcentaje de ocupación en la superficie. De esta forma ajustamos los parámetros según los requerimientos de la muestra deseada.

### 2.2.3 Sistema de crecimiento de nanopartículas con fuente de agregados (ICS)

Las NPs de Co fueron fabricadas con la fuente NC200U-B de OAR (Oxford Applied Research), que es una fuente de agregación de gas que trabaja en UHV y que esta equipada con un magnetrón que puede trabajar en modo DC/RF dependiendo del material del blanco. La fuente trabaja bajo el principio de la pulverización catódica y está basado en el concepto desarrollado por Hellmut Haberland [5].

El sistema en general consta principalmente de un módulo de fabricación y formación de NPs y de una cámara en UHV donde se posiciona el sustrato. En la figura 2.6 se puede observar la disposición del equipo y en la figura 2.7 el esquema de la fuente de agregados y el magnetrón. En el módulo de formación de NPs lo que tenemos es la fuente de agregados (ICS) que consta principalmente de un magnetrón, la zona de agregación, el sistema de posicionamiento del magnetrón y un sistema de bombeo diferencial con su medidor de presión en la zona de agregación.

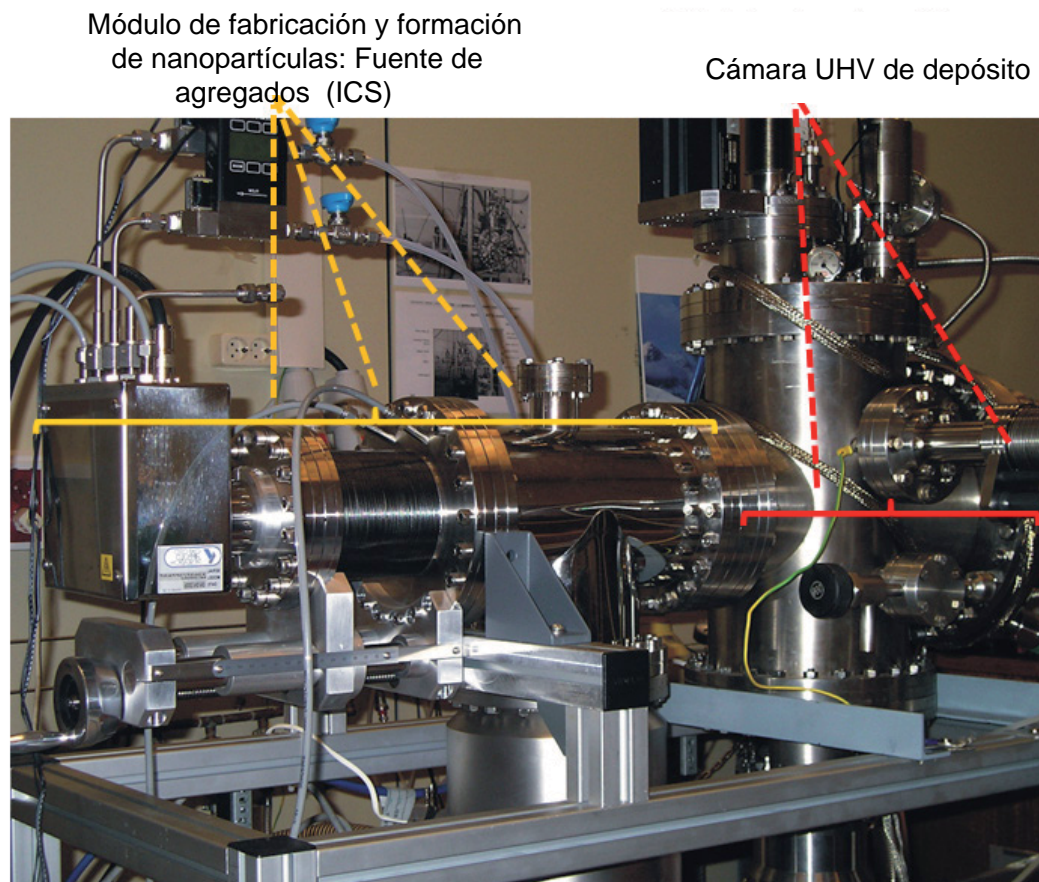


Figura 2.6: módulo de fabricación y formación de NPs o fuente de agregados y cámara en UHV para el depósito

El magnetrón posee tres entradas para gases (Ar gas de *sputtering*, He, y otro gas opcional), una entrada para la fuente de alimentación para generar la descarga DC/RF y la entrada/salida del circuito de agua refrigerante (también se puede enfriar con nitrógeno líquido). Los gases necesarios para el proceso de *sputtering* se introducen mediante controladores de flujo másico (*mass flow controllers*). Los flujos de gases junto a las variaciones de potencia y distancia entre magnetrón y diafragma permiten ajustar el tamaño de los agregados y su densidad.

Una vez ajustadas las condiciones de crecimiento y de dar paso a la formación de los agregados, estos pasan junto con el Ar a través de un diafragma que tiene un diámetro de unos pocos mm para llegar y depositarse en el sustrato de Si(100) situado en la cámara en UHV a una distancia de unos 20 a 30 cm de la salida de la fuente de agregados. El flujo de gas al mismo tiempo que contribuye a la agregación del material también ayuda al transporte hacia la salida de la zona de agregación.

Esta técnica es un método de depósito que presenta algunas ventajas frente a otros métodos de preparación. En primer lugar el interés físico fundamental reside en el tamaño reducido de las estructuras que se fabrican; con esta técnica tenemos un gran control del tamaño y la densidad. Por otra parte al realizar el depósito en condiciones de UHV aseguramos la elevada pureza de los



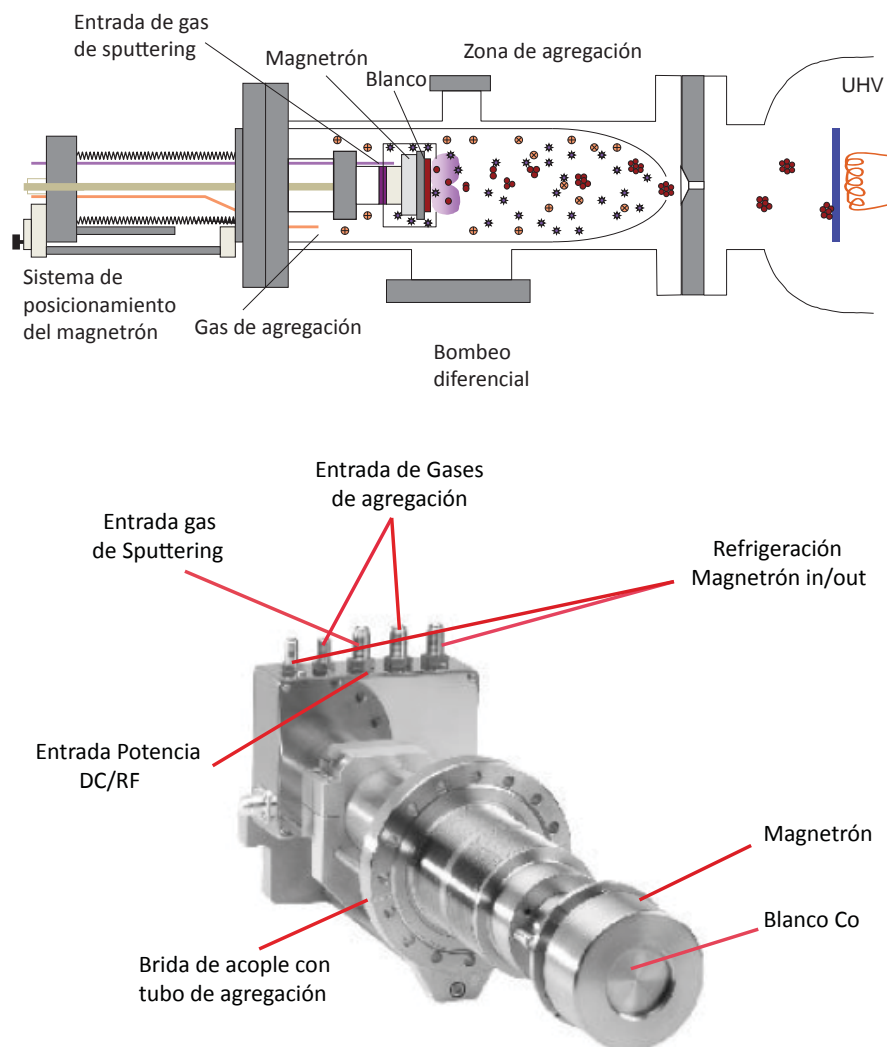


Figura 2.7: panel superior: esquema de la fuente de agregados (ICS). Panel inferior: magnetrón de la fuente de agregados y sus componentes.

agregados depositados. Además, se puede depositar sobre todo tipo de superficies (dieléctrico, conductor, metálico, orgánico, etc.) a cualquier temperatura y con cualquier acabado superficial. Por último es una fuente portátil que permite la conexión a diferentes sistemas experimentales, tal como se mostró en la figura 2.5.

El tamaño de los agregados se controla mediante el ajuste principalmente de los siguientes parámetros: la potencia suministrada al magnetrón, los flujos de gas de Ar y He y la longitud de agregación (distancia entre el magnetrón y el diafragma de salida).

Con el incremento en la longitud de agregación, las partículas del material evaporado tienen más probabilidad de agregarse en partículas más grandes [5, 6]. Por otra parte, de acuerdo con los trabajos de Koch [7], para obtener partículas más pequeñas el proceso de fabricación debería realizarse a ritmos más bajos de flujo de Ar. Sin embargo, sabemos que el flujo de Ar se centra principalmente en la superficie del blanco y que se usa como gas de *sputtering* para generar el plasma, así que con menos gas de agregación en la generación del plasma, la descarga no sería

suficiente para formar la cantidad deseada de agregados. Como se mencionó anteriormente, se puede utilizar He como gas adicional en la zona de agregación, que se suma al Ar, con esto se obtienen NPs de tamaño menor a 5 nm.

## 2.3 Técnicas de caracterización composicional

### 2.3.1 Dispersión de iones de energía media (MEIS)

MEIS es una versión de la técnica convencional de Retrodispersión de Rutherford (RBS) la cual típicamente opera a altas energías ( $\sim 0.5$  a unos pocos MeV), mientras que en MEIS se utilizan iones con energías en el rango de  $\sim 100 - 500$  KeV y se analiza el ángulo y la energía de los iones dispersados. Las dos técnicas usan iones de  $H^+$  o  $He^+$ , para explorar superficies y películas delgadas y de esta forma determinar su estructura y composición química.

La técnica MEIS proporciona información relevante sobre:

- *Masa*: del mismo modo que en RBS, el ion es dispersado por un choque elástico con un átomo. La energía del ion dispersado se relaciona directamente con la masa del átomo que lo dispersa.
- *Profundidad*: los iones dispersados bajo la superficie pierden energía por choques inelásticos. La pérdida de energía se relaciona con la profundidad del átomo que dispersa al ion.
- *Estructura de la superficie*: al alinear el haz con un eje cristalino, los átomos de la superficie ocultan al haz átomos más profundos. Para ciertos cristales en particular puede elegirse que el haz ilumine una, dos o tres capas según la dirección de la incidencia. Además los iones dispersados desde la segunda capa pueden tener sus caminos de salida bloqueados a ciertos ángulos por los átomos de la primera capa. Así, la variación con el ángulo de la intensidad detectada se relaciona con la dispersión geométrica de los átomos de la superficie.

La ventaja del MEIS es su mejor resolución en profundidad así, las señales de los iones dispersados de capas atómicas sucesivas y de cada uno de los elementos presentes con diferente masa atómica pueden resolverse. MEIS también tiene algunas ventajas con respecto a otras técnicas como son por ejemplo LEED principalmente porque es sensible a las dos primeras capas atómicas y además de esto LEED necesita dominios nanocristalinos del orden de  $100 \text{ \AA}$  o más.

En la mitad de los años 80 van der Veen revisó la técnica y sus aplicaciones en gran detalle [8, 9]. Esta técnica esta basada en el análisis de la intensidad de los iones retrodispersados desde la superficie del material que se mide como una función de la energía y el ángulo de dispersión (más adelante se darán detalles). Estos iones son colectados por un analizador electrostático el cual tiene una mejor resolución en energía que los detectores de estado sólido usados en RBS.

Los iones que se propagan en el sólido, pierden energía por las interacciones inelásticas con los electrones; esta pérdida de energía es proporcional a la profundidad de dispersión lo cual esta directamente relacionado con la resolución en energía. Antes de comenzar una descripción detallada de la técnica, en la siguiente sección resumiremos algunas de las características básicas de MEIS por medio de un ejemplo.

En la figura 2.8a se muestra un mapa 2D (espectro bidimensional el cual esta girado un ángulo de  $270^\circ$  por facilitar la presentación del esquema) obtenido por MEIS. El eje de las abscisas corresponde al ángulo de dispersión nominal y el eje de las coordenadas se refiere a la energía de los iones al llegar al detector. Este mapa 2D contiene los datos de la dispersión para un haz de iones de  $\text{He}^+$  con energía de 100 KeV, alineado con el V(111) formando un ángulo de  $45^\circ$  con la dirección normal. La técnica de MEIS tiene una gran sensibilidad a la superficie cuando en casos como este, el haz de iones incidente se alinea con alguna dirección cristalográfica principal (o fila de átomos).

En el mapa 2D lo que se muestra es la energía detectada ( $E$ ) en función del ángulo de dispersión ( $\theta$ ) para el Co y el V. La escala de colores representa el rendimiento de los iones dispersados (las zonas oscuras tienen menos cuentas). Debido a los procesos cinemáticos las señales de los iones dispersados desde el elemento de masa más grande aparecen en el detector a energías más altas.

En principio, el análisis de la composición y de la estructura de superficies utilizando la técnica de MEIS puede realizarse por dos métodos diferentes.

El primer de ellos es el utilizado desde la década de los 80 para la determinación de parámetros estructurales y vibraciones de la superficie de materiales cristalinos, que está basado en los efectos de sombreado “*shadowing*” y bloqueo “*blocking*” .

Los espectros de energía de la figura 2.8b se obtienen a partir del mapa 2D integrando en un pequeño intervalo de ángulos como una función de la energía de dispersión. Además del efecto de sombreado, por la selectividad de la técnica, la sensibilidad de la superficie puede ser aún mayor si la detección de iones retrodispersados también se hace en una dirección cristalográfica apropiada. Este efecto, llamado de *bloqueo* se produce porque los iones dispersados por los átomos que están debajo de la superficie del cristal pueden salir en cualquier dirección, salvo que sean bloqueados por los átomos más próximos a la superficie. Un arreglo experimental en el que tanto la dirección de incidencia del haz como la dirección de detección de iones que salen dispersados es paralela a los ejes cristalográficos principales recibe el nombre de *geometría de doble alineamiento*. La figura 2.8b muestra el espectro de energía referente a la dirección de bloqueo [110] (ángulo de dispersión  $126^\circ$ ). Los picos bien definidos llamados *picos de superficie*, resultado de la dispersión de los iones en las primeras capas atómicas del cristal de Co y V pueden observarse en la figura. Los iones que penetran en el cristal pierden energía debido a la interacción con los átomos y electrones del cristal durante su recorrido y de esta forma, adquieren una energía más baja que la energía del pico de superficie cuando eventualmente se dispersan y son detectados. Sin embargo, debido al efecto de sombreado, el número de iones detectados

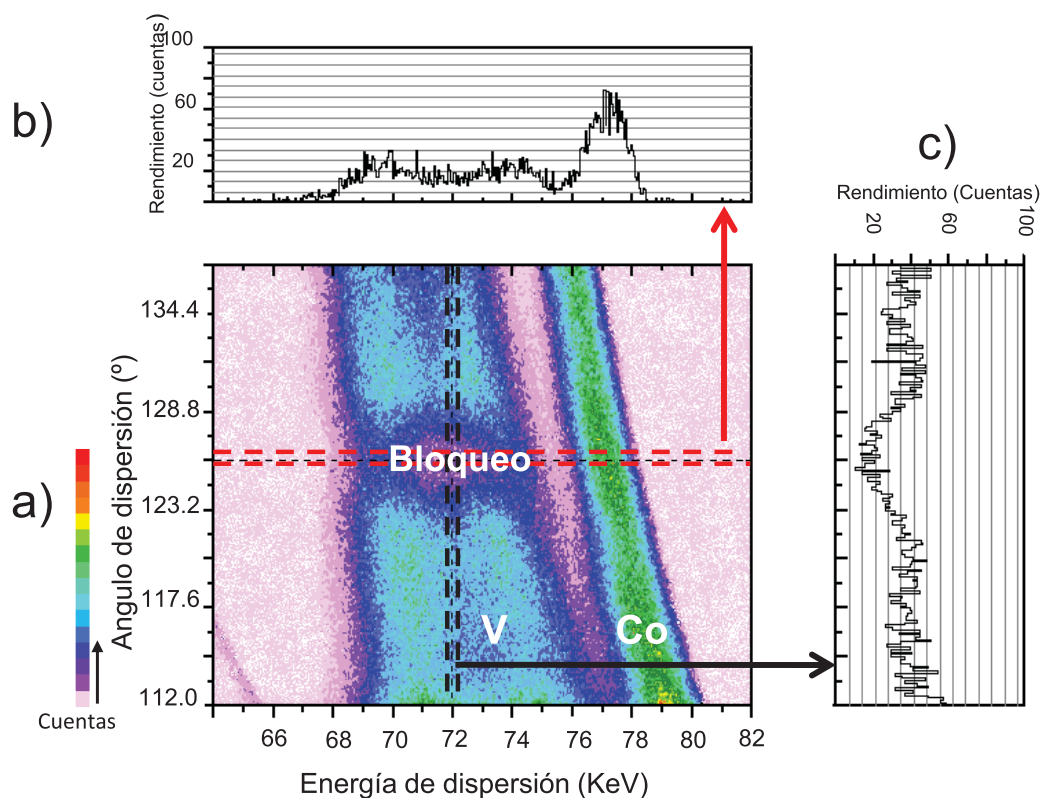


Figura 2.8: mapa 2D que muestra los datos de dispersión de la superficie del Co y el V y el proceso de integración para obtención de espectros 1D. El mapa 2D se ha girado un ángulo de  $270^\circ$  para facilitar la presentación del esquema.

en la región de más baja energía del espectro se reduce considerablemente. A groso modo, la pérdida de energía de cada ion durante su paso por la muestra es directamente proporcional a la trayectoria recorrida por este en el interior del material, de modo que, se puede asociar directa y cuantitativamente una escala en profundidad al espectro de energía de las partículas detectadas. La pérdida de energía inelástica total a una profundidad en la que ocurre la dispersión se hace mediante el cálculo de la pérdida de energía por distancia recorrida en la muestra. La cantidad de iones detectados a una energía dada que corresponde a una determinada profundidad, es proporcional a la sección eficaz de dispersión.

Un segundo método de análisis de espectros obtenidos de los mapas 2D de MEIS se refiere a las llamadas *curvas de bloqueo*. Estas se obtienen por integración del área del pico de superficie de un elemento dado como una función del ángulo de dispersión. El área del pico de superficie, es decir, el número de cuentas puede convertirse en número de átomos por  $\text{cm}^2$  o en número de átomos en una dirección visible al haz y el detector si se utiliza una calibración apropiada. La dependencia angular del número de cuentas de iones detectados o capas visibles (después de la calibración) da como resultado una curva, llamada *curva de bloqueo* que se muestra en la figura 2.8c, cuyos mínimos están relacionados con las direcciones de bloqueo de la respectiva superficie.

Los espectros mostrados se obtienen en el ángulo de dispersión marcado por la línea vertical



punteada y para los elementos presentes. Las señales de dispersión, que se ven corresponden al Co y al V. A partir de la forma detallada de estas señales (especialmente para películas delgadas) y usando ajustes apropiados se obtiene información de los perfiles en profundidad, la información de la estructura y las vibraciones de los átomos se obtienen mediante simulación computacional.

**Principios básicos de MEIS.** Hay dos procesos importantes cuando un ion se propaga en un sólido. El primero corresponde a la colisión elástica entre el ion incidente y los núcleos de los elementos del material. Esto se discutirá en términos de la cinética de la dispersión elástica, el potencial de dispersión y la sección eficaz. El segundo proceso son las excitaciones electrónicas las cuales causan la pérdida de energía de los iones cuando se propagan a través de las películas delgadas; son interacciones de tipo ion-densidad electrónica del material. Las fluctuaciones estadísticas de las pérdidas de energía causan un ensanchamiento de la distribución de energía de los iones conocida por el término “straggling”. Discutiremos el straggling y las teorías de las pérdidas de energía.

- *Factor cinemático*

Debido a que la colisión entre los iones y núcleos blanco del medio puede ser explicada desde la mecánica clásica como la interacción elástica entre dos cuerpos (ver figura 2.9). Esto permite hacer una descripción completa del proceso de dispersión entre los iones y los núcleos blanco, considerando el potencial de dispersión y la sección eficaz de dispersión como una sucesión de eventos cinemáticos.

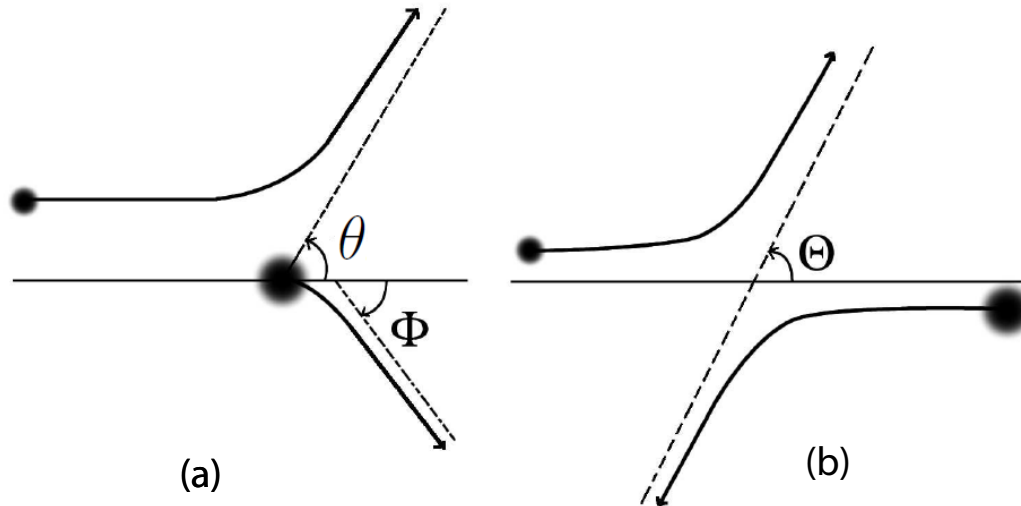


Figura 2.9: colisión elástica entre un ion y un núcleo atómico en los sistemas de referencia laboratorio (a) y centro de masa (b).

Aplicando las leyes de conservación de energía y momento se encuentra que la energía inicial  $E_i$  y final  $E_f$  del ion, puede ser relacionada por el factor cinemático  $k$ , referido al sistema de referencia laboratorio como:

$$k = \frac{E_f}{E_i} = \left( \frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{0.5} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2, \quad (2.1)$$

donde  $m_1$  es la masa del ion,  $m_2$  es la masa del núcleo blanco y  $\theta$  el ángulo de dispersión del ion.

La dependencia de la masa en la variación de la energía durante la dispersión de iones con los diferentes elementos que componen el blanco, es una característica clave, cuando se analizan blancos de diferentes componentes, ya que la señal de cada elemento puede ser analizada por separado.

Una gráfica de la evolución de  $k$  en función del ángulo de dispersión ( $\theta$ ) en el caso de iones de  $\text{He}^+$  se muestra en la figura 2.10 para dos masas de elementos diferentes,  $m_2$  (a) y  $m_2$  (b). El factor cinemático para la masa de los dos elementos, se diferencia bastante bien al aumentar el ángulo de dispersión.

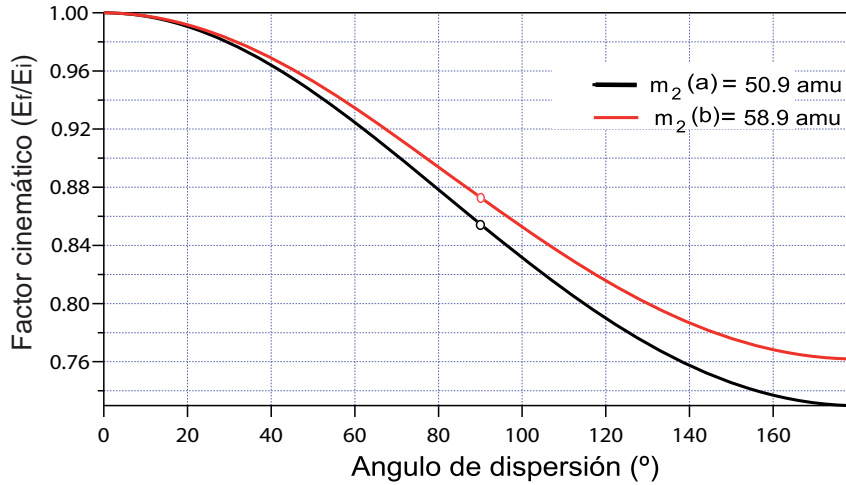


Figura 2.10: factor cinemático en función del ángulo de dispersión para el caso del Co y el V.

En la práctica esto significa que para ángulos de dispersión grandes MEIS tiene la ventaja de permitir la distinción de elementos de distinta masa atómica. Además, para una masa dada,  $k$  decrece cuando aumenta el ángulo de dispersión. Esto da lugar a iones dispersos a través de ángulos mayores con energías más bajas. Ambos efectos se muestran en el ejemplo del espectro de MEIS en la figura 2.8. En nuestro caso, para iones de  $\text{He}^+$  de 100 KeV y un  $\theta = 125^\circ$ , el factor cinemático es 0.807 y 0.778 para el Co y el V respectivamente. Esto da una diferencia de energía de 2.9 keV en los iones dispersados de los dos elementos. La figura 2.10, revela un aspecto importante de la resolución de la masa. La resolución de la masa es mayor cuando la energía transferida desde el ion al elemento es grande. Esto ocurre cuando el ángulo de dispersión es grande (parámetro de impacto pequeño), o cuando las masas del ion o del elemento son similares. Desafortunadamente, la resolución de la masa está limitada por la resolución de energía del dispositivo experimental de MEIS.

- *Potencial de dispersión y sección eficaz de dispersión*

Después de haber establecido los medios para determinar los elementos presentes en la superficie mediante la dispersión de iones, la siguiente pregunta es, obviamente en qué cantidad. La respuesta proviene del cálculo de la sección eficaz de dispersión, que a la vez se deriva de la posibilidad de describir la interacción de los iones con los núcleos de los elementos del material.

Para poder aplicar la teoría clásica de colisiones a problemas de dispersión “elástica” entre átomos neutros, necesitamos conocer la forma del potencial  $V(r)$  que actúa entre ellos. Sólo si la velocidad de colisión es suficientemente alta, es posible suponer que la colisión elástica de un ion de masa  $Z_1$  con un átomo neutro de número atómico  $Z_2$  ocurre por acción de la interacción coulombiana repulsiva entre ambos núcleos. En efecto, si la energía del haz incidente es suficientemente grande (típicamente en el orden de los MeV), la nube electrónica sólo puede desviar el proyectil en ángulos muy pequeños. Este era el caso, por ejemplo, en la experiencia de Geiger y Marsden [10]. Sin embargo, a energías más bajas es preciso considerar la acción de los electrones que rodean y apantallan la carga positiva del núcleo, haciendo que el potencial de interacción decaiga a grandes distancias más rápido que  $1/r$ . Un potencial coulombiano repulsivo ya no representa una buena aproximación para la interacción ion - átomo. En estos casos, el potencial más comúnmente empleado en los cálculos de secciones eficaces está dado por la interacción coulombiana entre ambos núcleos, multiplicada por una función de apantallamiento debida a los electrones y que está dada en unidades gaussianas por

$$V(r) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right)^2 \Phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (2.2)$$

donde  $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$  es la función de apantallamiento y  $a$  representa la “longitud de apantallamiento”. Esa es la forma general del potencial de apantallamiento que se deriva de la aproximación de Thomas-Fermi [11]

Haciendo la comparación entre diferentes funciones de apantallamiento estudiadas previamente [12], una de las aproximaciones más utilizada en la dispersión de iones es la del potencial de Moliere [13], dada por:

$$\Phi(r/a) = \sum_{i=0}^3 \alpha_i e^{-\left(\beta_i \frac{r}{a}\right)}, \quad (2.3)$$

donde  $\{\alpha_i\} = \{0, 1, 0, 55, 0, 35\}$  y  $\{\beta_i\} = \{6, 0, 1, 2, 0, 3\}$

De otra parte la distancia de apantallamiento puede tener diferentes formas analíticas, dependiendo de cuál sea la función de apantallamiento de acuerdo con las mejores condiciones experimentales. En la teoría de Thomas-Fermi, está dada por:

$$a = \left( \frac{9\pi^2}{128Z_2} \right)^{1/3} \left( \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right) = \frac{0,88534a_0}{Z_2^{1/3}}, \quad (2.4)$$

donde  $m_e$ , es la masa del electrón. La ecuación 2.4 es una buena aproximación si  $Z_1 = 1$  y  $Z_2 \gg 1$  y el ion incidente es totalmente ionizado [14]. Además, Firsov [15] mostró que la ecuación 2.2 es válida si se usa la longitud de apantallamiento

$$a = \frac{0,88534a_0}{(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{2/3}} \quad (2.5)$$

Una expresión similar para la longitud de apantallamiento fue dada por [16]

$$a = \frac{0,88534a_0}{\sqrt{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}} \quad (2.6)$$

Cuando  $Z_1 \ll Z_2$ , las expresiones dadas por Firsov and Lindhard coinciden [17]. Para la mayoría de interacciones  $a$ , es del orden de  $0.1 \text{ \AA}$ .

- *Sección eficaz de dispersión*

Con el potencial de dispersión calculado, se puede calcular la sección eficaz. Una expresión analítica exacta de la sección eficaz basada en cualquiera de los potenciales apantallados utilizados no es posible. Las secciones eficaces se miden en el sistema laboratorio (LAB), pero para comparar con modelos y evitar efectos cinemáticos debidos al movimiento del centro de masas, usualmente se presentan transformadas al sistema Centro de Masas (CM). En las coordenadas del centro de masas ( $E_{CM}$  es la energía marco CM y el ángulo de dispersión, respectivamente), la sección eficaz de Rutherford clásica viene dada por:

$$\left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega}\right)_{CM} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM}}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin^4(\Theta/2)}\right), \quad (2.7)$$

donde  $(d\sigma_R/d\Omega)_{CM}$  es la sección eficaz diferencial.

Debido al apantallamiento, el ion incidente no ve totalmente la carga de los núcleos del blanco. Esto tiene el mismo efecto que un ligero aumento en la energía de los iones incidentes. Uno simplemente asume la dispersión de Rutherford como un aumento efectivo de la energía cinética [18]. Aplicando esta idea y asumiendo que el ángulo de dispersión es grande, se obtiene una forma simple relacionada con la sección eficaz de Rutherford corregida [18]

$$\frac{d\sigma_S}{d\sigma_R} = \frac{1}{1 + \frac{V_S}{E_{CM}}} \quad (2.8)$$

El incremento efectivo en la energía cinética se puede estimar por el primer término en la serie de Taylor de la ecuación 2.2 como

$$V_S = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \left| \Phi'(0) \right| \quad (2.9)$$

La cual en la aproximación de Molière, si la energía esta expresada en KeV, puede escribirse así [19]

$$V_S = 0,042 Z_1 Z_2^{4/3} \quad (2.10)$$

La dependencia angular de la desviación de la sección eficaz de Rutherford no está incluida en la ecuación 2.8. Usando el potencial de Coulomb cambiado por  $V_S$ , con un término límite para reflejar el apantallamiento, se puede obtener la corrección angular dependiente de la serie de expansión en  $V_S/E_{CM}$  [17]

$$\frac{d\sigma_S}{d\sigma_R} = 1 - \frac{V_S}{E_{CM}} + \left( \frac{V_S}{E_{CM}} \right)^2 \left( \frac{5}{4} - \frac{1}{2} \sin^{-2} \left( \frac{\Theta}{2} \right) \right) \quad (2.11)$$

La corrección de apantallamiento dada en la ecuación 2.8 es representativa para elementos de peso intermedio a pesados, entre 1 y 10 % para protones de 100 KeV dispersados desde el Ti hasta el Au. No obstante, la corrección de apantallamiento descrita por la ecuación 2.11, la cual es la misma que la ecuación 2.8 pero incluyendo el factor de dependencia angular, es solamente significativa para proyectiles y elementos pesados ( $Z_1$   $Z_2$ ); además se puede incluir para las correcciones de apantallamiento, un factor de transformación del centro de masas al sistema de laboratorio de referencia [8].

Finalmente, la sección eficaz de apantallamiento debida al potencial de Coulomb en la aproximación de Thomas-Fermi-Molière, con la conversión del sistema de referencia CM al sistema LAB esta dada por:

$$\left( \frac{d\sigma_S}{d\Omega} \right)_{LAB} = \left( \frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right)_{CM} \underbrace{\left( 1 - 0,042 \frac{Z_1 Z_2^{4/3}}{E_{CM}} \right)}_{\text{Corrección apantallamiento}} \underbrace{\left( 1 - 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 \sin^4 \left( \frac{\Theta}{2} \right) \right)}_{\text{Corrección CM a LAB}} \quad (2.12)$$

- *Fluctuaciones de energía*

Aunque la pérdida de energía promedio por unidad de longitud es bien conocida, no lo son las fluctuaciones alrededor del número promedio de colisiones. Las fluctuaciones de energía describen la naturaleza estocástica de la pérdida de energía discreta, es decir, las fluctuaciones estadísticas en pérdida de energía. El proceso de pérdida de energía de una partícula que atraviesa un medio material está sujeto a fluctuaciones estadísticas. Por lo tanto un ion que se propaga a través del sólido tendrá un número aleatorio de pérdidas de energía que son descritas por la distribución de Poisson. Este fenómeno incrementará la energía extendida del haz de iones cuando se propague a través del sólido.

De la teoría clásica de Bohr de colisiones inelásticas con electrones atómicos [20, 21] se obtiene la fluctuación de energía dada por

$$\Omega_{Bohr}^2 = 4\pi Z_1^2 Z_2 e^4 N L, \quad (2.13)$$

donde  $N$  es la densidad atómica del blanco,  $L$  es la longitud de la trayectoria.

Más recientemente, Chu efectuó un cálculo completo de las fluctuaciones, tomando en cuenta la densidad del electrón sobre la base del modelo de Hartree-Fock-Slater [22], más tarde, Yang et al. [23] encontraron una función empírica que se ajusta a los cálculos de Chu,

$$\Omega_{\text{Chu}}^2 = \frac{\Omega_{\text{Bohr}}^2}{1 + A_1 E^{A_2} + A_3 E^{A_4}}, \quad (2.14)$$

donde  $A_1 - A_4$  son parámetros dependientes del blanco y  $E$  es la energía del ion en MeV/amu.

- *Pérdida de energía*

Una magnitud importante en la descripción cuantitativa de la pérdida de energía es el poder de frenado, que se define como la pérdida de energía de la partícula por unidad de longitud, por lo que físicamente el poder de frenado no es sino una fuerza retardante. La pérdida de energía de los iones es acumulativa a lo largo de la trayectoria del ion a través del sólido y es el resultado de muchas colisiones individuales con los electrones de los átomos de los elementos. Por esta razón, es posible determinar la profundidad del centro de la dispersión a partir de la pérdida de energía total. En otras palabras, la pérdida de energía  $\Delta E$  de los iones, es proporcional a la longitud de la trayectoria recorrida  $L$  y al factor de proporcionalidad  $S$  (poder de frenado).  $S$  depende del tipo y energía del ion y de los átomos del material.

$$\Delta E = S_{in} L_{in} + S_{out} L_{out} \quad (2.15)$$

El poder de frenado del ion en su trayectoria de entrada y salida del material es siempre el mismo, esto es  $S_{in} \approx S_{out} \equiv S$ , por lo tanto, la pérdida de energía está dada en función del poder de frenado, de la profundidad del centro de la dispersión  $d$ , del ángulo de incidencia y de dispersión por:

$$\Delta E = S d \left( \frac{1}{\cos \alpha_{in}} - \frac{1}{\cos (\alpha_{in} + \alpha_S)} \right), \quad (2.16)$$

donde  $\alpha_{in}$  y  $\alpha_S$  son los respectivos ángulos de incidencia y dispersión, por lo que la profundidad al centro de la dispersión estará dada por:

$$d = \left( \frac{\Delta E}{S} \right) \left( \frac{\cos (\alpha_{in} + \alpha_S) - \cos \alpha_{in}}{\cos \alpha_{in} \cos (\alpha_{in} + \alpha_S)} \right) \quad (2.17)$$

Algunos de los cálculos de este trabajo fueron hechos con el código SRIM (Stopping and Ranges of Ions in Matter) desarrollado por Ziegler, Biersack y Littmark [24, 25]. Este código calcula el poder de frenado promedio por un ajuste empírico de los datos experimentales.

- *Neutralización*

Un factor importante en la interacción ion-superficie es la fracción de iones que salen y que permanecen cargados positivamente. Debido a las interacciones entre iones y electrones

de los átomos del material, no solamente hay procesos de transferencia de energía como se mencionó anteriormente, sino que también hay intercambio de carga; si la sección eficaz para la transferencia de carga es lo bastante grande, podría conducir a la neutralización del ion.

### 2.3.1.1 Instrumentación en MEIS

Todos los experimentos de MEIS de este trabajo se realizaron en las instalaciones de los laboratorios de Daresbury (UK). A continuación describiremos lo relacionado con el equipo.

La instalación de MEIS está comprendida por una fuente de iones, una línea de haz y una estación experimental para el usuario. La fuente de iones es un duoplasmatrón de cátodo caliente y un acelerador capaz de operar hasta 400 KeV. La fuente de iones y el acelerador están conectados vía una línea de haz dispuesta para el usuario en la estación final, que consiste de varias cámaras UHV interconectadas por barras de transferencia que permiten manipular las muestras de una cámara a otra. Un diagrama esquemático, una fotografía de la fuente de iones, cámaras y la línea del haz se muestran en las figuras 2.11 y 2.12.

Las rejillas colimadoras y la apertura que define el haz, asegura una divergencia de  $< 0.1^\circ$  y un tamaño de  $0.5 \times 1.0 \text{ mm}^2$  (vertical  $\times$  horizontal) del haz en la muestra. La cámara de preparación de muestras tiene una presión base de  $10^{-10}$  mbar. Está equipada con un manipulador de muestras ofreciendo traslación lateral y rotación de la muestra. El sistema esta equipado de un LEED, un AES y un sistema de calentamiento de muestras por haz de electrones, también la posibilidad de bombardear las muestras con iones de Ar. Adicional a este equipamiento, consta de fuentes de evaporación (evaporadores por *e-beam*) para la preparación de la muestra. La temperatura de la muestra se controla externamente por un pirómetro de infrarrojos.

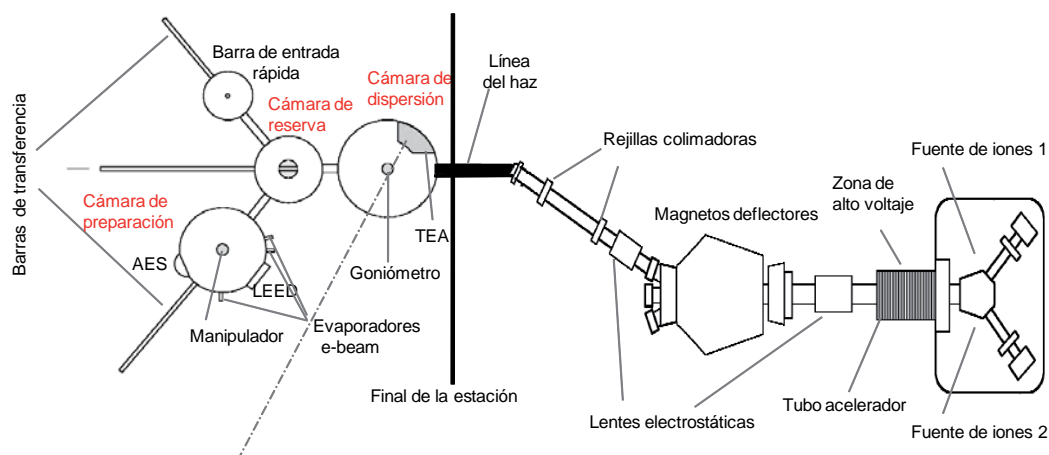


Figura 2.11: diagrama esquemático del acelerador, línea de haz y cámaras de la estación de medida en las instalaciones de MEIS.

La cámara de dispersión opera a una presión base de  $10^{-10}$  mbar, como las otras cámaras UHV. Antes de la cámara de dispersión donde está colocada la muestra, el haz de iones atraviesa una red de tungsteno que se utiliza para medir la corriente del haz (30 y 100 nA). Una vez en la cámara de dispersión, los iones inciden en la muestra que está montada en un goniómetro



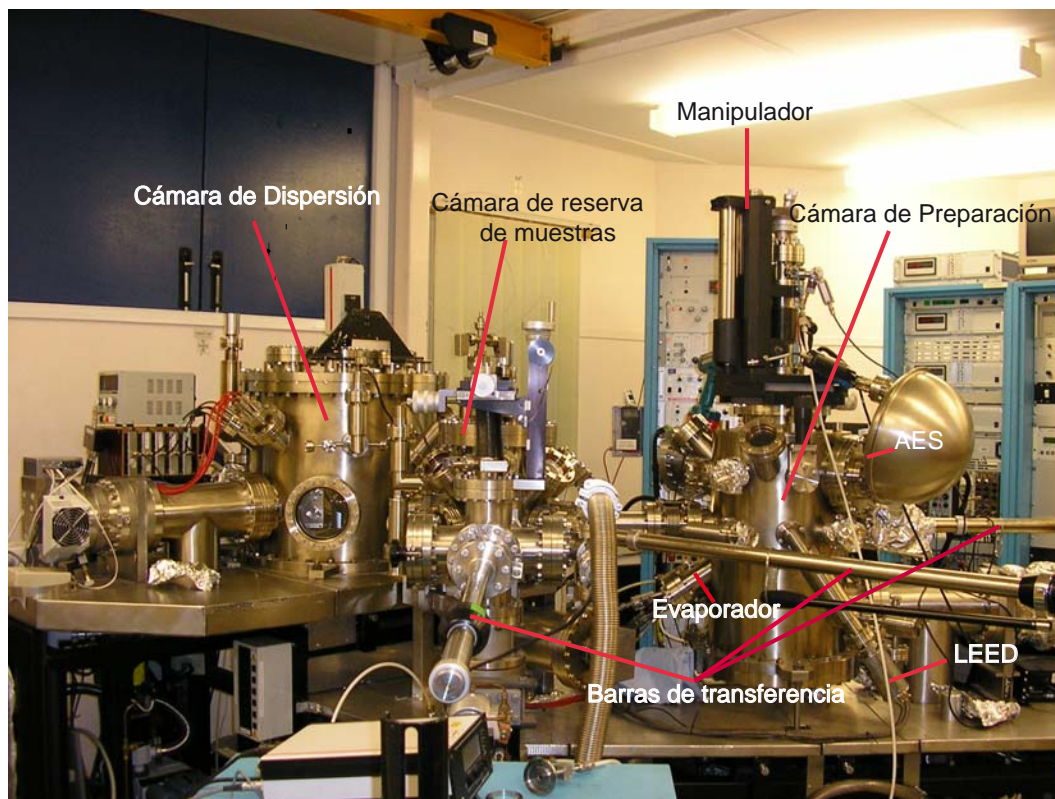


Figura 2.12: imagen del conjunto de cámaras de la estación de medida y control en las instalaciones de MEIS en Daresbury (UK).

(manipulador de alta precisión) que permite tres grados de libertad traslacional y tres grados de libertad rotacional: rotación, tilt y spin, los cuales son accionados por un motor de paso controlado desde un ordenador.

La cámara también posee un analizador electrostático toroidal (TEA) que se muestra en la figura 2.13, tiene una ranura de entrada que define su ángulo sólido  $\sim 10^{-3}$  sr. Este ángulo sólido limita el número total de iones detectados a  $\sim 10^2$  iones/s.

La placa del detector colecta los iones en una ventana de energía de  $\sim 2\%$  de la energía de paso. La energía de paso ( $E_{\text{pass}}$ ) es la que pasa por el centro del TEA, dada por  $E_{\text{pass}} = V/0,06$  KeV, donde  $\pm V$  son los voltajes (en KV) aplicados a las placas del TEA. Por ejemplo, para enfocar un ion de 100 keV, el voltaje que debe aplicarse a las placas es  $\pm 6$  KV, en este caso la ventana de energía será  $\sim 2$  KeV. El analizador es rotacionalmente simétrico alrededor del centro de dispersión, de este modo, los iones que abandonan la muestra a diferentes ángulos de dispersión mantendrán este ángulo en su trayectoria hacia el analizador. Los iones pueden detectarse en un espacio de  $27^\circ$  con un poder de resolución  $< 0.01^\circ$ .

El principio de operación del TEA es similar al de un analizador hemisférico, al que se aplica un voltaje de polaridad opuesta en las placas deflectoras para direccionar los iones hacia un detector sensible a la posición (PSD), para determinar la energía y el ángulo de los iones



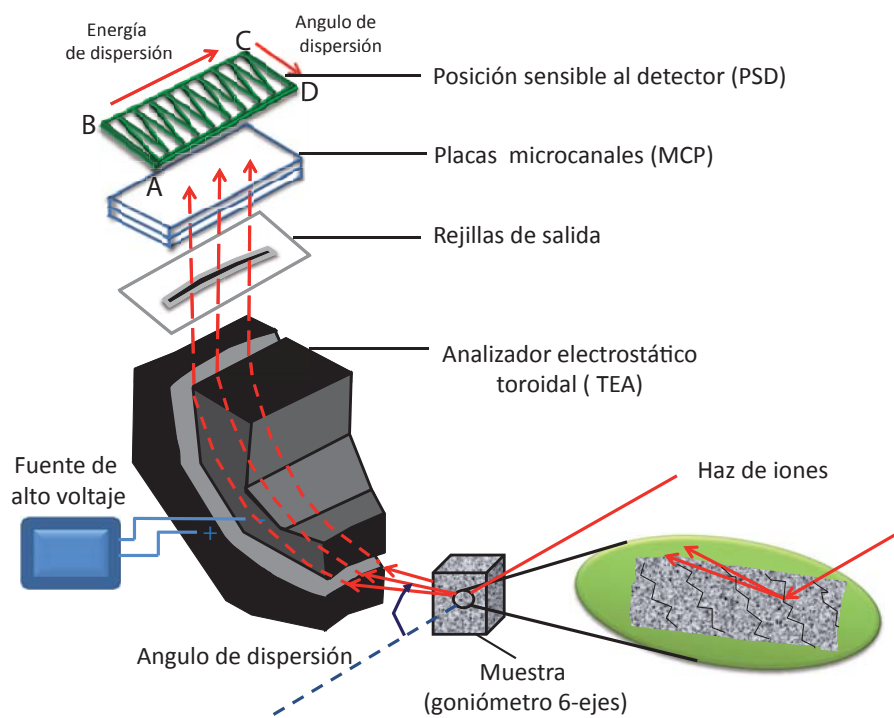


Figura 2.13: esquema del sistema de detección en MEIS. Los iones dispersos se analizan tanto en ángulo como en energía en un analizador electrostático toroidal (TEA).

dispersados [26]. En la salida del TEA hay rejillas de salida justo antes de la definición de las dos placas microcanal (MCP).

Las placas microcanal están dispuestas en una estructura tipo zigzag, de esta manera los iones son amplificados con una ganancia de  $10^6$ - $10^7$ , lo que proporciona un cambio de dirección a fin de evitar que los iones positivos producidos en la salida de la placa posterior lleguen a la entrada de la placa frontal [26]. Los iones afectados generan una cascada electrónica que es acelerada hacia un detector sensible a la posición bidimensional (2D) [27]. El detector 2D, mostrado en la figura 2.14, es una combinación de dos tipos de detectores sensibles a la posición: uno es el detector *backgammon* [28] el cual es un conjunto de electrodos de Au de forma triangular y el otro de “división de carga” el cual divide la carga incidente entre los terminales eléctricos con una cadena de capacitores [29].

La nube electrónica, generada en las placas microcanal, colisionan con el detector *backgammon*, este proceso tiene que ser suficientemente grande para que coincidan con más de un electrodo triangular. La carga colectada por cada uno de los electrodos se extenderá a lo largo de la cadena de capacitores (detector de “división de carga”) para que la carga sensible sea localizada en las esquinas del detector. Por medio de pulsos eléctricos en las cuatro esquinas del detector, las coordenadas exactas  $x$  e  $y$  de la nube electrónica “centro de gravedad” están determinadas por: la coordenada  $x$  que es convertida a ángulos de dispersión y la coordenada  $y$  que es convertida a energía de iones dispersados mediante:

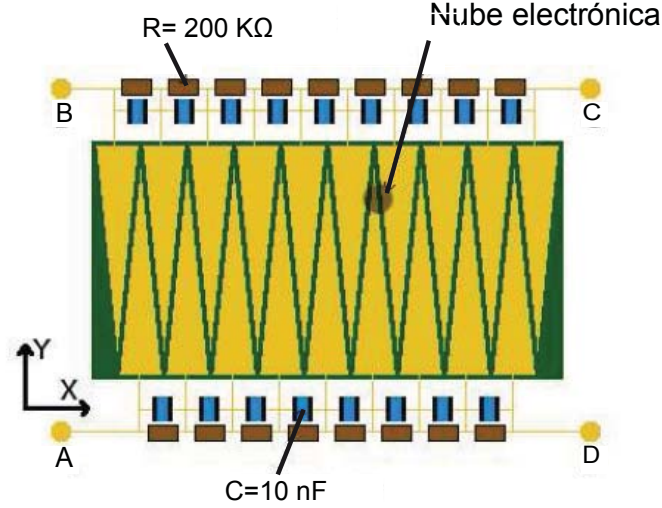


Figura 2.14: ilustración del detector sensible a la posición. La carga producida por la densidad electrónica de un ión que colisiona en las placas microcanal es captado por cuatro amplificadores sensibles a la carga [30].

$$\theta = \frac{A + B}{A + B + C + D} \quad (2.18)$$

$$E = \frac{B + C}{A + B + C + D} \quad (2.19)$$

En teoría, la resolución en energía del detector 2D y el analizador puede estar en  $\Delta E/E = 1.2 \times 10^{-3}$  [27], pero si el tamaño en  $y$  es  $\sim 0.5 \text{ mm}$  y el perfil de energía del haz se tienen en cuenta, la resolución en energía del sistema total, para un haz de protones de  $100 \text{ KeV}$ , es  $\sim 450 \text{ eV FWHM}$  de la señal.

- *Adquisición de datos*

Los pulsos eléctricos (A, B, C y D) del detector sensible a la posición son amplificados y procesados por una tarjeta ADC que los convierte en números digitales. Luego un procesador VME, integra y almacena la señal en un buffer de  $256 \times 1024$  pixeles: la dirección angular es entonces mapeada en 256 pixeles y la energía en 1024 pixeles. Sin embargo, solamente una pequeña parte de los datos en este buffer, se envía y almacena en una estación de trabajo SPARC que controla el sistema de adquisición de datos a través del software “Multi Instance Data Acquisition System” (MIDAS) creado en Daresbury [30]. El mapa final 2D se obtiene tomando sucesivas medidas a diferentes energías de paso o posiciones angulares, es decir, mapas de dirección angular y de energía de  $183 \times 93$  pixeles, a cada uno de estos registros es lo que se denomina “tile”. Para construir el mapa completo 2D varios de estos “tiles” se pueden juntar [31] y después se pueden procesar integrando la intensidad de los iones dispersados sobre un rango seleccionado de energía o ángulos para obtener las curvas de bloqueo o los espectros de energía respectivamente como se mostró en la figura 2.8.

### 2.3.1.2 Simulaciones de MEIS

- *Simulaciones de energía de los iones en MEIS: RBX*

En algunos estudios realizados se han utilizado las distribuciones de energía de los iones dispersados para obtener perfiles de profundidad con alta resolución [32, 33]. Estas distribuciones de energía también pueden aplicarse a estudios estructurales; la forma del pico de superficie en tales casos, es muy útil para dar respuesta a interrogantes sobre la estructura. Por otra parte, se han realizado simulaciones de energía de espectros RBS [34, 35]; la idea general consiste en sumar señales de dispersión que se obtienen desde cada uno de los elementos del material en cada una de las capas atómicas. Existen en la práctica códigos que permiten simular experimentos con haces de iones, como SIMNRA, RUMP, RBX entre otros, una discusión al respecto la presentan Rahuala et al. [36]. Particularmente en este trabajo los espectros de energía mostrados en la figura 2.8, se ha usado el código RBX [37, 36]. El cálculo permite obtener información de la composición, espesor de los materiales depositados y de los perfiles de profundidad. Para el análisis de composición considera varios parámetros como son: el tipo de ion (He o H), la energía del haz, la energía transferida por los iones incidentes, los parámetros del detector (calibración, resolución, ángulo sólido) y la geometría de dispersión experimental. Por otra parte, RBX utiliza el potencial de apantallamiento de Coulomb para modelar la sección eficaz y permite introducir datos para simular los efectos de las fluctuaciones de energía y las pérdidas de energía por interacciones electrónicas.

- *Simulaciones de la distribución angular de los iones en MEIS: VEGAS*

Los procesos para determinar la estructura de la superficie, desde las curvas de bloqueo medidas, están basados en un método de prueba y error, para lo cual se toman diferentes estructuras modelo en las simulaciones de dispersión. Las simulaciones se comparan con los datos experimentales por medio del factor de fiabilidad R, este factor debe ser sensible a la localización de las curvas de bloqueo y al rendimiento absoluto de las capas, al respecto Woodruff et.al, [38] probaron varios valores del factor R. En teoría el método mas adecuado para calcular la distribución angular de los iones dispersados consistiría en simular muchas trayectorias de los iones a través del cristal. Sin embargo, los procesos de cálculos computacionales son lentos.

Con el fin de incrementar la velocidad de cálculo en estos procesos, Oen [39] y más tarde, Tromp, van der Veen y Frenken [8, 40, 41, 42] usaron un método de cálculo adaptado a los datos de MEIS basado en colisiones y probabilidades de detección. El código desarrollado por ellos es conocido como VEGAS. Este código determina la probabilidad de que un ion sea retrodispersado por un átomo en el sólido y la probabilidad de que este mismo ion sea detectado después; de esta manera, se puede determinar la distribución angular o el rendimiento del ion en función del ángulo de dispersión. En VEGAS, solamente se consideran dispersiones elásticas nucleares, las vibraciones atómicas se toman en cuenta usando un algoritmo Monte Carlo; por otra parte como no incluye efectos de pérdida de energía, no es apropiado para simular estructuras en

volumen, pero si es eficaz para simular estructuras en superficie en configuraciones de canalización/bloqueo.

Para nuestros experimentos como se mostró en la figura 2.8 las curvas de bloqueo se generan a partir de los mapas 2D, integrando en un rango reducido de la energía correspondiente a los iones dispersos desde la intercara Co/V y el volumen de V. Una vez que se determina la estructura óptima, se puede obtener la estructura capa a capa introduciendo los parámetros para la respectiva simulación.

## 2.4 Técnicas de caracterización estructural.

A continuación se resumen algunas de las técnicas de caracterización estructural utilizadas en este trabajo.

### 2.4.1 Dispersión de iones de energía media (MEIS)

Con la física de la interacción ion-átomo aplicada a MEIS y recordando que permite determinar la naturaleza y la cantidad de elementos en la superficie, ahora vamos a discutir la interacción del haz de iones con un sistema o conjunto ordenado de átomos en un sólido cristalino. Describiremos los conceptos de canalización y de bloqueo, así como la forma en que se utilizan en MEIS para aumentar la sensibilidad superficial y determinar la estructura de la misma.

- *Canalización y bloqueo*

Si consideramos que el haz de iones incidente esta alineado a lo largo de una dirección cristalográfica principal (o una fila de átomos) en un cristal sólido, la deflexión de los iones desde los átomos a lo largo de la fila conduce a la formación de un cono de sombra como se muestra en la figura 2.15, lo que reduce ampliamente la probabilidad de dispersión de los átomos de las capas más profundas. Este efecto de sombreado es lo que da a la técnica de MEIS sensibilidad superficial.

La mayoría de los iones están direccionados dentro del espacio entre las filas de los átomos, es lo que se denomina canalización. La canalización no es un proceso perfecto, sin embargo, hay cierta dispersión de las capas más profundas. La principal causa de esto es el reordenamiento de la superficie (movimiento de los átomos de la superficie fuera de los sitios ocupados en el volumen), y las amplitudes de vibración. Una medida útil del grado de la canalización es la comparación del radio del cono de sombra ( $r_c$ ) con las amplitudes de vibración de los átomos.

La expresión simple de  $r_c$ , para una interacción de Coulomb de apantallamiento esta dado por la ecuación 2.20, donde  $Z_1$  y  $Z_2$  son los números atómicos de los iones y el blanco respectivamente,  $e$ , es la carga del electrón y  $d$  es la distancia detrás del centro de dispersión y  $E$  es la energía incidente.

$$r_c = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E}} \quad (2.20)$$

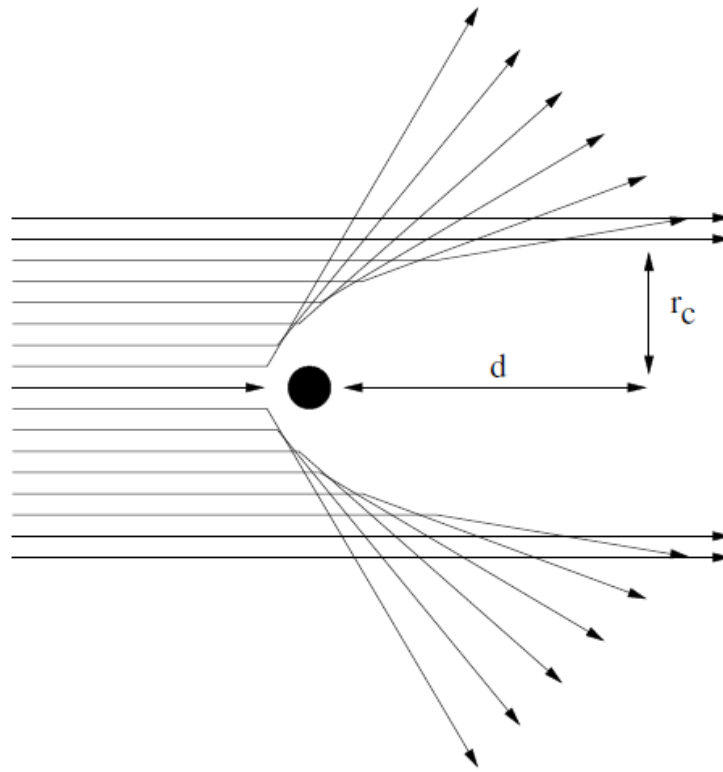


Figura 2.15: diagrama que muestra la formación de un cono de sombra detrás de los átomos directamente visibles al haz de iones que entra.

Por el alineamiento del haz incidente con la dirección cristalográfica, solamente los átomos de las capas más externas son iluminadas por el haz de iones, en este sentido se obtiene sensibilidad a la superficie. Además debido al potencial de Coulomb de apantallamiento el cual reducirá el radio del cono de sombra [8], y a las vibraciones térmicas las cuales desplazarán a los átomos cerca del borde o fuera del cono de sombra, algunos átomos de las capas más profundas podrían estar expuestos al haz de iones incidente. De hecho, una buena canalización solamente se logra si  $r_c$  es del mismo orden o más grande que las amplitudes de vibración atómicas. La mayoría de los iones sufren pequeñas deflexiones cuando atraviesan la muestra, estos pueden canalizarse entre filas de átomos. Esta descripción se aplica a profundidades de penetración pequeñas. Para profundidades más grandes, las deflexiones sucesivas de los iones dan como resultado un incremento del momentum transversal en la dirección del movimiento, entonces la condición de canalización estable se pierde y ocurre la descanalización.

Con la mayoría de los iones canalizados en el sólido, los átomos cercanos a la superficie conllevan a la retrodispersión, dando lugar al llamado pico de superficie en el espectro de energía. De otro lado los iones que se dispersan bajo la superficie pierden energía a medida que atraviesan el sólido ( $\sim 10 \text{ eV/\AA}$ ) debido a las colisiones atómicas inelásticas. Los iones que salen de la superficie después de la dispersión pueden colisionar con otros átomos cercanos a la superficie, produciendo más deflexiones. Este efecto de bloqueo da lugar a las llamadas curvas de bloqueo o espectros de ángulos. La figura 2.16 ilustra cómo el efecto de bloqueo se usa para determinar los cambios en el espaciado entre capas. Un movimiento de los átomos se refleja

como un corrimiento en el ángulo de la curva de bloqueo.

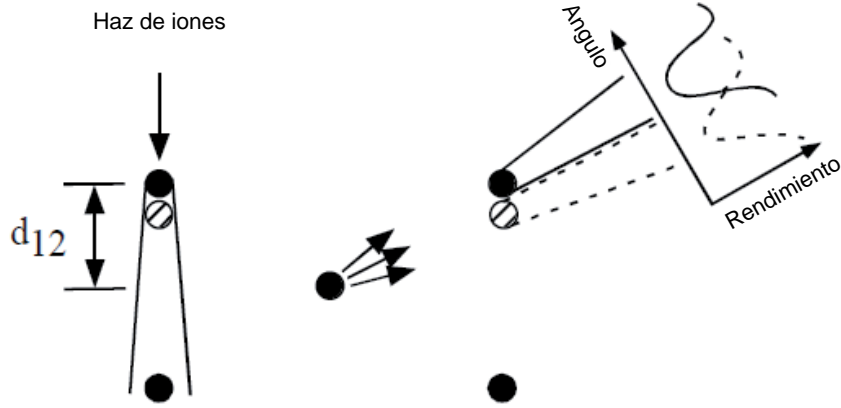


Figura 2.16: esquema ilustrativo del bloqueo y la formación del canal de bloqueo en el espectro de ángulos. Un cambio en el espaciado entrecapas se observa experimentalmente como un desplazamiento en la posición angular del canal de bloqueo. El espaciado entre la capa 1 y 2 se denota por  $d_{12}$  [43] .

Además, de que las vibraciones atómicas hacen que la canalización sea menos perfecta, un aumento de la amplitud de vibración (por aumento de la temperatura por ejemplo), tiene como consecuencia el aumento en la intensidad de dispersión, ya que los átomos llegan a estar sombreados y menos bloqueados. La información sobre la estructura superficial (posiciones atómicas y amplitud de vibración), es determinada por comparación de los espectros de ángulos de dos configuraciones diferentes de canalización y bloqueo usando simulaciones de dispersión de iones mediante Monte Carlo.

Básicamente, el rendimiento de la dispersión angular se calcula para una serie de parámetros estructurales de interés. Estos parámetros se optimizan para obtener el mejor ajuste posible de los rendimientos experimentales angulares, valorado el factor de fiabilidad  $R$ .

El factor  $R$  estándar utilizado en el análisis MEIS es de la forma [44]

$$R(w) = \left( \frac{1}{N} \right) \sum_i^N \frac{(I_{\text{exp}} - \lambda I_{\text{sim}})^2}{I_{\text{exp}}}, \quad (2.21)$$

donde  $N$  es el número de datos,  $I_{\text{exp}}$  y  $I_{\text{sim}}$  son las intensidades de las curvas de bloqueo experimental y simulada respectivamente y  $\lambda$  es un factor de escala para convertir rendimiento de las capas simuladas en cuentas por filas.

La comparación entre los rendimientos de las curvas de bloqueo experimentales con simulaciones de dispersión de iones, es un paso importante que debe realizarse en los experimentos de la técnica MEIS, esto permite la determinación precisa y directa de los parámetros estructurales. La principal razón para la simplificación de estas aproximaciones es que en MEIS, se conocen y entienden los procesos de dispersión, el potencial de dispersión y la sección eficaz; estos parámetros pueden ser descritos completamente desde la mecánica clásica.

### 2.4.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Para estudiar la morfología de las NPs de Co y de las láminas delgadas de V y Au se ha realizado una caracterización de la superficie de estos sistemas mediante microscopía de fuerzas atómicas, usando un sistema de AFM, equipado con electrónica “Dulcinea” (Nanotec Cervantes FullMode AFM) de Nanotec Electrónica. El análisis de imágenes se ha realizado usando una combinación del software WSXM también de Nanotec [45] y el software ImageJ (Image Processing and Analysis in Java). A continuación damos detalles de la técnica y algunos parámetros relevantes de las condiciones de medida.

La microscopía de fuerzas atómicas apareció como respuesta a la necesidad de explorar superficies no conductoras, que no son medibles mediante STM. En este caso, para el barrido se utiliza una punta con forma piramidal y tamaño nanométrico colocada en el extremo de una micropalanca. Para monitorizar el movimiento de la punta a lo largo de su barrido, en la mayor parte de los equipos, se hace incidir sobre la micropalanca que la soporta un haz láser, cuyo reflejo se recoge mediante un fotodiodo dividido en cuatro segmentos, ver figura 2.17.

La fuerza normal entre la punta y la muestra provoca una deflexión de la micropalanca (hacia abajo si la fuerza es atractiva y hacia arriba si es repulsiva), mientras que las fuerzas de fricción laterales provocan una torsión de la misma. Las fuerzas se detectan porque cambia el punto de incidencia en el fotodiodo del haz láser reflejado en la micropalanca. Durante el barrido la distancia punta muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación, de modo que la imagen topográfica se obtiene registrando el voltaje aplicado al piezoeléctrico para mantener la deflexión constante. Asimismo, para minimizar las fuerzas de fricción durante el desplazamiento de la punta sobre la superficie, existe también la posibilidad de trabajar en los denominados modos dinámicos, esto es, con punta oscilante: se evita de este modo el contacto permanente entre punta y muestra. Normalmente la punta se hace oscilar a su frecuencia de resonancia con una amplitud de vibración del orden de 1 nm, y a medida que se acerca a la muestra, la interacción entre ellas modifica tanto la amplitud de vibración como la frecuencia de resonancia.

Se puede elegir entre utilizar la amplitud de vibración como señal de control, de modo que el sistema de realimentación ajuste la distancia entre punta y muestra para mantener una amplitud constante durante el desplazamiento de la punta (es lo que se conoce como modulación de amplitud [46]), o bien utilizar la frecuencia de resonancia como parámetro de control, de modo que el sistema de realimentación ajuste la distancia punta-muestra para mantener constante la frecuencia de resonancia (modulación de frecuencia [47]). La resolución del AFM depende naturalmente de la superficie que se mide y de la relación de aspecto de la punta; en superficies suficientemente planas se pueden alcanzar resoluciones atómicas. La topografía obtenida resulta de la convolución de la superficie con el radio de la punta.

Las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron midiendo en modo dinámico utilizando puntas comerciales de Si, con un radio típico de 7 nm, con constante de fuerza de 42 N/m y frecuencia de resonancia de 330 kHz, de Nanosensors.



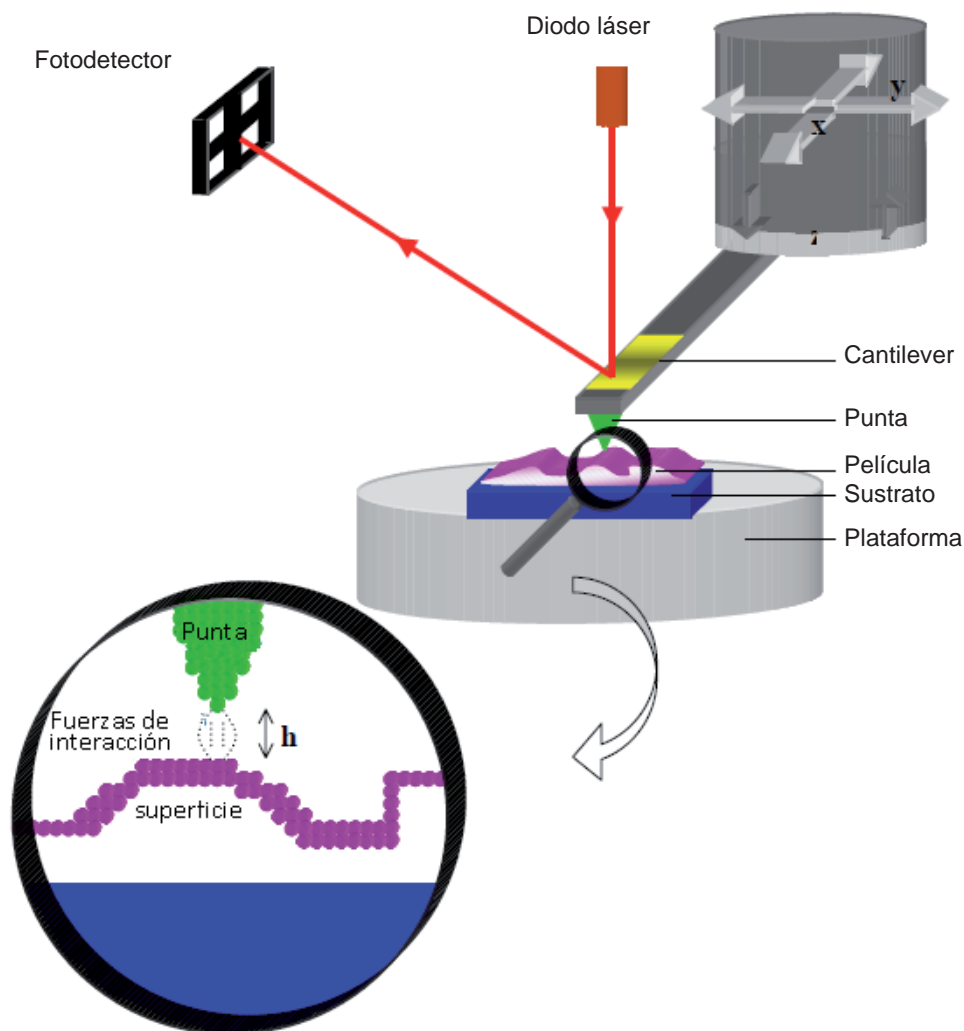


Figura 2.17: esquema de un microscopio de fuerzas atómicas AFM.

### 2.4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es de las técnicas más completas para estudiar cristalografía, morfología, defectos, y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica.

- *Funcionamiento del microscopio*

En un microscopio electrónico se irradia con un haz de electrones monoenergéticos a la muestra. Estos electrones se obtienen dentro del propio microscopio y son acelerados por medio de una diferencia de potencial, que en nuestro caso es de 200 kV. Los electrones penetran en la muestra, y una parte de ellos la atraviesa sin variar su dirección ni su energía (haz transmitido). También se colectan electrones transmitidos con menos energía. En la figura 2.18 se muestra el esquema de un microscopio TEM en las configuraciones de imagen y difracción.



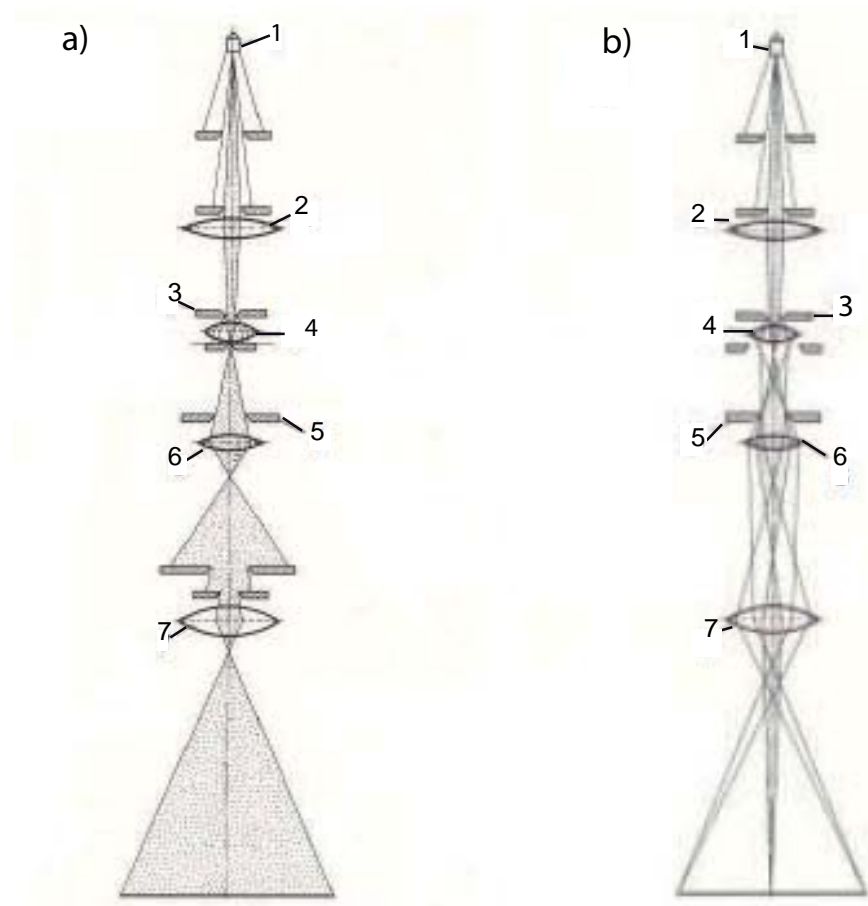


Figura 2.18: esquema óptico de un microscopio TEM en configuración de a) imagen y b) difracción. los números en la figura representan : (1) fuente de electrones; (2) lentes condensadoras; (3) muestra; (4) lente objetivo; (5) diafragma de apertura; (6) lentes intermedias; (7) lentes proyectoras.

Se compone de un filamento emisor (1) que genera un haz de electrones que es acelerado por un alto voltaje. Los electrones atraviesan la columna del microscopio que es mantenida en vacío ( $10^{-5} - 10^{-7}$  mbar) para evitar la absorción de los mismos por las moléculas de gas residual. Mediante un conjunto de lentes magnéticas condensadoras (2) el haz de electrones es focalizado, y atraviesa una capa muy delgada previamente preparada del material a analizar (3). Tras atravesar la muestra, una parte de los electrones es transmitida y otra parte, si se trata de una muestra cristalina, es difractada por los planos atómicos. Todos los haces son recogidos y focalizados mediante la lente objetivo (4). En la última parte, se proyecta el haz de electrones sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD. Dependiendo de la configuración de las lentes intermedias (6) y proyectoras (7), se puede obtener una imagen directamente de la película, o su patrón de difracción.

Como se dijo, una parte de los electrones atraviesa la muestra y otra parte resulta difractada con un ángulo dependiente del espaciado interplanar, según la Ley de Bragg. Existen distintas técnicas de imagen dependiendo de los haces que se seleccionan para formar la imagen de TEM. En el caso de las imágenes de campo claro con contraste de difracción ("Bright Field" TEM,

BFTEM), mediante un diafragma se deja pasar el haz directo únicamente, cortando el paso de los electrones difractados. En las imágenes de campo claro se pueden ver con claridad los defectos de la red cristalina, la presencia de materiales de distinta composición, tamaño de grano, etc.

En el caso del TEM de campo oscuro con contraste de difracción (“Dark Field” TEM, DFTEM), para formar la imagen se deja pasar únicamente uno de los haces difractados, de modo que es necesario desorientar la muestra y trabajar en condiciones cercanas a la ley de Bragg para determinadas familias de planos. Las imágenes de campo oscuro generalmente tienen mayor contraste que sus homólogas de campo claro, pero, debido a la menor intensidad del haz difractado, es necesario un mayor tiempo de adquisición. Por otro lado, para obtener imágenes de la estructura cristalina y alcanzar una resolución más alta se utiliza TEM de alta resolución con contraste de fase (“High Resolution” TEM, HRTEM). En esta técnica se recombinan los haces difractados y no difractados del haz electrónico incidente, de manera que se produce la interferencia de los mismos debido a las diferencias de fase que han adquirido al pasar a través de los campos eléctricos generados por los átomos de la muestra. De esta manera se forman las imágenes de alta resolución, donde los máximos y mínimos de intensidad observados se relacionan con las posiciones atómicas del cristal. Para trabajar en este modo es necesario tener muy bien orientada la película cristalina, con el haz de electrones paralelo a una cierta dirección de simetría del cristal. Mediante esta técnica se ha llegado a obtener una resolución de hasta  $0.8 \text{ \AA}$ . Aplicado a sistemas de NPs permite obtener información sobre el tamaño, distribución y estructura cristalina de las mismas.

Las imágenes obtenidas de las muestras bajo estudio en el presente trabajo utilizando la Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) y la Microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) fueron realizadas en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Carlos III en colaboración con la Profesora Carmen Ballesteros.

- *Detalles experimentales*

El microscopio utilizado en este trabajo fue un microscopio Philips Tecnai 20F FEG que opera a 200 kV equipado con un sistema de análisis de energía dispersiva de rayos-X. Las imágenes digitales fueron procesadas usando el software ImageJ. Las partículas se identificaron como partículas individuales y en algunos casos como agregados con diferentes contrastes y características de contorno perceptibles. Para estas medidas, las NPs fueron depositadas sobre una rejilla de TEM recubierta de carbono.

## 2.5 Técnicas de caracterización magnética

Otro objetivo de este trabajo es estudiar la correlación de las propiedades magnéticas de las NPs magnéticas y de las láminas delgadas con las propiedades estructurales. En el presente apartado se describe la técnica utilizada para el estudio de los sistemas de NPs magnéticas que se presentan en este trabajo.

### 2.5.1 Magnetómetro: SQUID

Las muestras objeto de estudio se han medido en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica, más conocido por su acrónimo inglés (SQUID, de Superconducting Quantum Interference Device) o dispositivo superconductor de interferencia cuántica. Este dispositivo presenta un conjunto de anillos superconductores enlazados con uniones Josephson. Estas uniones se basan en el efecto descubierto por B. D. Josephson [48] que se fundamenta en la cuantización del flujo magnético en el interior de un anillo superconductor. Las medidas de magnetización consisten en el movimiento de una muestra en el seno del anillo que produce un cambio en el flujo magnético y que se traduce en un cambio en el voltaje de salida, que es detectado por el sistema. Es posible evaluar variaciones del campo magnético de hasta  $10^{-15}$  T.

En un magnetómetro SQUID, la muestra se desplaza con ayuda de un motor a través de unas bobinas secundarias, en las que se induce una corriente proporcional al momento magnético de la muestra. Esta corriente se hace pasar a través de unas bobinas de entrada que están acopladas inductivamente al anillo SQUID y generan el flujo externo  $\varphi_{ext}$  que queremos medir. Así, cuando la corriente supera la corriente crítica se produce una transición cuántica que conlleva un cambio de energía. En la práctica, para detectar este cambio energético en el anillo SQUID, se acopla éste también a un circuito resonante LC que oscila con una frecuencia RF (circuito tanque) y que lee los cambios que se producen en el anillo. Este circuito induce corrientes RF en el anillo SQUID (superpuestas a la corriente DC inducida por la bobina de entrada con el flujo de la muestra). En la figura 2.19 se ha representado un esquema del anillo SQUID, la bobina de entrada y el circuito tanque. El método de trabajo consiste en ajustar el circuito tanque para que el máximo de corriente que induce en el anillo exceda la corriente crítica  $I_0$ , de manera que en cada ciclo induce transiciones energéticas en el anillo. Cada vez que se produce una transición cuántica, la impedancia efectiva del circuito tanque cambia bruscamente, reduciéndose el nivel de las oscilaciones. La reducción es temporal, ya que inmediatamente el voltaje del circuito tanque vuelve a crecer hasta alcanzar el nivel inicial, y el proceso se repite.

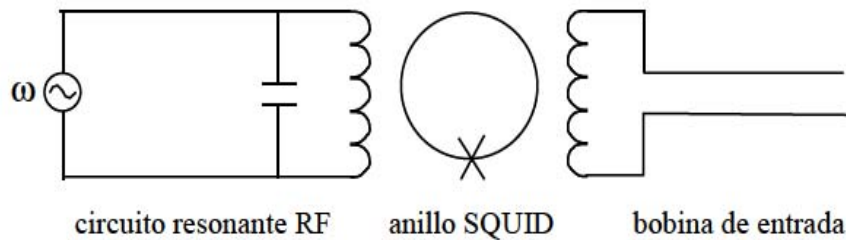


Figura 2.19: anillos superconductores, disposición experimental de la muestra y señal obtenida mediante magnetómetro SQUID.

### 2.5.1.1 Equipo experimental

El dispositivo empleado para las medidas realizadas en este trabajo es un MPMS de Quantum Design modelo 5S mostrado en la figura 2.20, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM). Las medidas se realizaron con la colaboración de la Profesora María del Mar García Hernández.



Figura 2.20: imagen del dispositivo SQUID perteneciente al ICMM.

Consta de una bobina superconductora que permite aplicar un campo máximo de 5,5 T y opera en el rango de temperaturas comprendidas entre 4 y 400 K. La muestra se desplaza verticalmente por las bobinas captadoras induciendo en ellas un voltaje. Dicha señal es transformada a radiofrecuencia dando lugar a un flujo en la espira superconductora. Los pares de Cooper que transitan por la unión Josephson (señalada por una X en la figura 2.19) dan lugar a una corriente túnel que a su vez induce una corriente en el circuito LC. De la corriente medida en el circuito LC se calcula el valor del campo dipolar.

La resolución del equipo es de  $10^{-6}$  emu<sup>1</sup>. En las medidas realizadas la señal magnética

---

<sup>1</sup>se refiere a la unidad del momento magnético en el sistema CGS, en el SI equivale a J/T

medida ha sido del orden de  $10^{-4}$  emu, y la incertidumbre estadística en la medida en el orden de  $10^{-7}$  emu, por lo que la elección de un magnetómetro con sensor SQUID como instrumento para la caracterización magnética parece apropiada.

Se han realizado medidas de magnetización ( $M$ ) frente a temperatura, tanto aplicando campo magnético a la muestra al enfriarla (FC, del inglés Field Cooling) como con campo cero (ZFC, del inglés Zero Field Cooling). También se ha medido el comportamiento de la magnetización de la muestra frente al campo magnético aplicado, a distintas temperaturas.

#### 2.5.1.2 Precauciones en la medición de la magnetización de muestras.

Como hemos apuntado anteriormente, el dispositivo SQUID es un sistema muy sensible a la respuesta magnética de los materiales a estudiar. Las muestras que poseen una magnetización muy débil deben ser cuidadosamente analizadas y manipuladas. Las muestras objeto de estudio en este trabajo, son películas muy delgadas de Au y V que contienen NPs de Co, por lo que se debe evitar la influencia de cualquier fuente que pueda falsear la medida.

Entre las posibles fuentes que pueden afectar a las medidas de magnetización está la utilización de piezas metálicas como pinzas metálicas, cuchillas, etc. El manejo de las muestras con estos instrumentos puede introducir impurezas de hierro o Ni en las mismas [49].

Por tanto, durante el crecimiento y manipulación de las muestras, siempre se han realizado con guantes completamente nuevos y sobre superficies limpias y con utensilios de plástico. Los sustratos de Si que son cortados mediante una pequeña incisión realizada con un cutter que hace que estos se cliven no conlleva a señales magnéticas engañosas como hemos comprobado.

Las muestras suelen tener unas dimensiones de aproximadamente  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  y son insertadas en una pajita de plástico que sirve como soporte de las muestras.

Finalmente, las muestras han sido medidas varias veces con el fin de comprobar que el comportamiento era reproducible y descartar una posible evolución temporal.

Las medidas realizadas a cada uno de los sistemas se hicieron siguiendo el siguiente protocolo de medida:

- *Muestras de NPs inmersas en matriz de V*

1) La muestra se enfría hasta la temperatura  $T_{\min} = 1.8$  K en ausencia de campo magnético externo. 2) Se aplica un campo  $H = 5$  T y se centra la muestra en ese campo. Desimanamos la muestra. 3) Se mide la imanación mientras se aumenta la temperatura a 300 K aplicando un campo de 1500 Oe, tomando las medidas cada 0.5 K desde 1.8 K hasta 70 K y cada 2.5 K entre 70 K y 300 K (la curva así obtenida se denomina curva o rama ZFC). 4) Enfriamos en FC ( $H_{FC} = H_{\text{medida}}$ ), y se mide la imanación calentando hasta 300 K aplicando un campo de 1500 Oe. Las medidas se toman en las mismas condiciones de las tomadas para  $M_{ZFC}$  (la curva así obtenida se denomina curva o rama FC). 5) Desimanamos la muestra aplicando campos externos ( $H_+$  y  $H_-$ ) decrecientes, primero enfriando en ZFC medimos ciclo a 10 K (rama ZFC), segundo, enfriamos hasta 10 K en FC con un  $H_{FC} = 5$  T y medimos el ciclo FC a 10 K (rama FC).

- *Muestras de NPs inmersas en matriz de Au*

Seguimos el procedimiento del punto 1 al 5, señalados anteriormente para las muestras de NPs de Co inmersas en matriz de V, para estas muestras solamente medimos un ciclo en ZFC a 10 K.

### 2.5.1.3 Tratamiento de datos

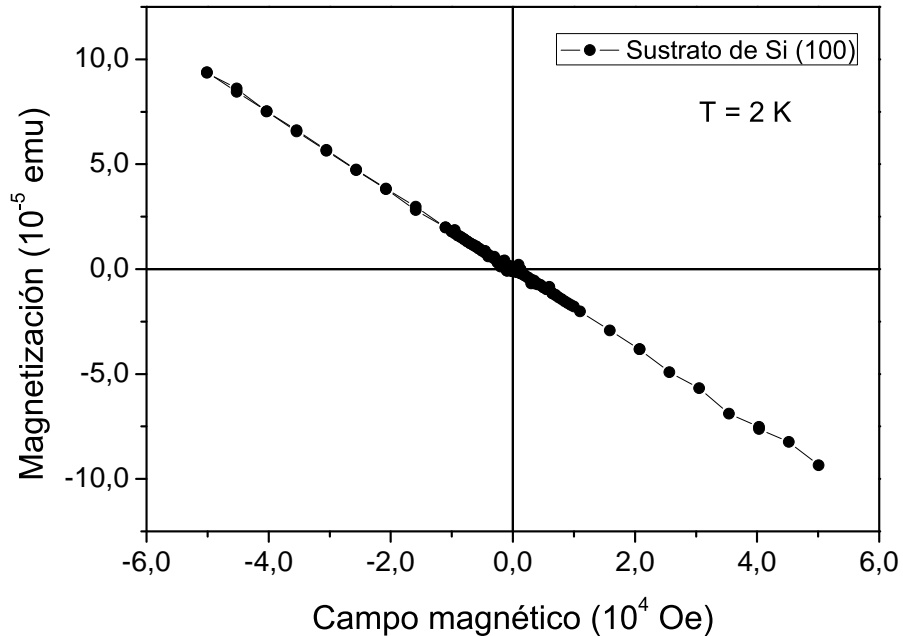


Figura 2.21: magnetización (M) frente a campo magnético aplicado a 2 K de un sustrato de Silicio (100).

Para conocer las características de la respuesta magnética de las muestras fabricadas, debemos sustraer la señal diamagnética propia del sustrato, en este caso Si dopado con Boro. Para

ello debemos conocer la señal experimental que proporcionan estos sustratos. De esta manera podemos comprobar que no se introduce ninguna señal falsa en el sistema. En la figura 2.21 se muestra la medida del momento magnético frente al campo aplicado a una temperatura de 2 K para un sustrato de Si(100). Se observa que ambas señales carecen de ciclo de histéresis. Esta señal diamagnética se sustrae de la obtenida experimentalmente para cualquier lámina que haya sido depositada sobre Si(100) en nuestro caso.

Sabemos que las medidas realizadas con el SQUID, aunque tienen una gran precisión, presentan un problema especialmente cuando el diamagnetismo del sustrato se compensa con el paramagnetismo proveniente de la lámina, ya que el dispositivo no es capaz de aislar las señales. Además, dado que puede existir un error (que estimamos en estos casos entorno al 5 %) en las medidas sobre el valor absoluto del momento magnético, realizamos una segunda corrección de tal forma que comprobemos que la señal del ciclo a 300 K sea horizontal. Esta aproximación es lícita ya que la componente paramagnética de estas muestras es muy pequeña a 300 K.

Una vez sustraída la señal diamagnética para cada caso, el siguiente paso es normalizar bien sea a la masa o a la unidad, para poder comparar la respuesta de las variables magnéticas (campo coercitivo  $H_c$ , imanación de saturación  $M_s$ , imanación de remanencia  $M_r$ ) con los diferentes porcentajes de recubrimiento de NPs de Co, ferromagnéticas.



## Bibliografía

- [1] S. I. Shah, *Sputtering: Introduction and general discussion*. Ed. D. A. Glocker (1995).
- [2] F. M. Penning, “*glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld*” *Physica* **3** 873–894 (1936).
- [3] J. S. Chapin, “*The planar magnetron*” *Res. Develop* **25** **1** 37 (1974).
- [4] C. H. Marrows, *Indirect exchange coupling in sputtered magnetic multilayers*. PhD thesis, Univesity of Leeds (1997).
- [5] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules* . Springer Verlag, New York (1994).
- [6] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang and Y. Reiners, T.and Thurner, “*Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact*” *The Journal of Vacuum Science and Technology A* **12** 2995–2930 (1994).
- [7] S. A. Koch, R. H. Velde, G. Palasantzas and J. T. M. De Hosson, “*Magnetic versus structural properties of Co nanocluster thin films: A magnetic force microscopy study*” *Applied Physics Letters* **84** 556 (2004).
- [8] J. F. van der Veen, “*Ion Beam Crystallography of surfaces and interfaces*” *Surface science Reports* **5** 199 (1985).
- [9] W. C. Turkenburg, W. Soszka, F. W. Saris, H. H. Kersten and B. J. Colenbrander, “*Surface Structure Analysis by means of Rutherford Scattering: Methods to Study Surface Relaxation*” *Nuclear Intrument and Methods* **132** 587 (1976).
- [10] H. Geiger and E. Marsden, “*On a Diffuse Reflection of the alfa-Particles*” *Proceedings of the Royal Society Series A* **82** 495–500 (1909).
- [11] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state Physics*. Saunders College (1976).
- [12] D. J. O’Connor and J. P. Biersack, “*Comparison of theoretical and empirical interatomic potentials*” *Nuclear Instrument Methods B* **15** 14 (1986).
- [13] G. Molière, “*Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld*” *Z. Naturforsch* **2a** 133–145 (1947).
- [14] D. S. Gemmell, “*Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals*” *Reviews of Modern Physics* **46** 129–227 (1974).
- [15] O. B. Firsov *Soviet physics, JETP* **6** 534 (1958).
- [16] J. Lindhard and H. E. Scharff, M.and Schioott, “*Range concepts and heavy ion ranges (NOTES ON ATOMIC COLLISIONS, II)*” *Matematisk-fysiske Meddelelser Dan. Vid. Selsk* **33** 1–42 (1963).
- [17] E. Huttel, W. Arnold and G. Baumgart, H. and. Clausnitzer, “*Screening corrections to the Rutherford cross section*” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* **12** 193–199 *Nuclear Instrument and Methods B* (1985).
- [18] J. Kuk and L. C. Feldman, “*Oscillatory relaxation of the Ag(110) surface*” *Physical Review B* **30** 5811 (1984).



- [19] J. L'Ecuyer, J. A. Davies and N. Matsunami, "*How accurate are absolute rutherford backscattering yields* " Nuclear Instrument and Method **160** 337–346 (1979).
- [20] N. Bohr, "*The penetration of atomic particles through matter*" Matematisk-fysiske Meddelelser Dan. Vid. Selsk 18. **8** 94–95 (1948).
- [21] J. W. Mayer, *Ion Handbook for Material Analysis*. Academic Press, New York, San Francisco, London (1977).
- [22] W. K. Chu, "*Calculation of energy straggling for protons and helium ions*" Physical Review A **13** 2057–2060 (1976).
- [23] Q. K. Yang, D. J. O'Connor and Z. Wang, "*Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter*" Nuclear Instrument Methods B **61** 149 (1991).
- [24] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *Stopping Powers and Range of Ions in Solids*. Pergamon, New york (1985).
- [25] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, "*A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*" Nuclear Instrument and Methods **174** 257–269 (1980).
- [26] J. L. Wiza, "*Microchannel plate detectors*" Nuclear Instrument and Methods **162** 587 (1979).
- [27] R. M. Tromp and J. F. van der Veen, "*A new two dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer*" Review of Scientific Instruments **62** 2679–2684 (1991).
- [28] R. Allemand and G. Thomas, "*Nouveau Detecteur de Localisation*" Nuclear instruments and methods **137** 141–149 (1976).
- [29] R. W. W. van Resant, H. C. den Harink and J. Los, "*A position dependent particle counter using microchannel plates* " Journal of Physics E Scientific Instruments **9** 503 (1976).
- [30] M. A. Muñoz, *Medium energy ion scattering from surfaces*. PhD thesis, University of Warcwik (2005).
- [31] P. Bailey, T. C. Q. Noakes and D. P. Woodruff, "*A medium energy ion scattering study of the structure of Sb overlayers on Cu(111)*" Surface Science **426** 358–372 (1999).
- [32] E. P. Gusev, H. C. Lu, T. Gustafsson and E. Garfunkel, "*Growth mechanism of thin silicon oxide films on Si(100) studied by medium-energy ion scattering*" Physical Review B **52** 1759–1775 (1995).
- [33] J. Kim, W. N. Lennard, C. P. McNorgan, J. Hendriks, I. V. Mitchell, D. Landheer and J. Gredley, "*Depth profiling of ultrathin films using medium energy ion scattering*" Current Applied Physics **3** 75–82 (2003).
- [34] Y. Kido and J. Kawamoto, "*Versatile computer programs for analysis of random and channeling backscattering spectra*" Journal of Applied Physics **61** 956–961 (1987).
- [35] Y. Kido and T. Koshikawa, "*Ion scattering analysis programs for studying surface and interface structures*" Journal of Applied Physics **67** 187–193 (1990).

- [36] E. Rauhala, N. P. Barradas, S. Fazinic, M. Mayer, E. Szilágyi and M. Thompson, “*Status of ion beam data analysis and simulation software*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **244** 436–456 (2006).
- [37] E. Kótai, “*Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **85** 588–596 (1994).
- [38] T. C. Q. Noakes, P. Bailey and D. P. Woodruff, “*MEIS surface structure determination methodology: Application to Ni(100)c(2x2)-O*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. **136-138** 1125–1130 (1998).
- [39] Q. K. Oen, D. J. O'Connor and Z. Wang, “*Interpretation of the anisotropy of a particle emission From a monocrystalline source*” Physics Letters **19** 358–359 (1965).
- [40] J. F. van der Veen, J. B. Sanders and F. W. Saris, “*Two-atom model for the calculation of surface blocking in Medium and high energy ion scattering*” Surface Science **77** 337–350 (1978).
- [41] R. M. Tromp and J. F. van der Veen, “*Monte carlo simulations of shadowing/blocking experiments for surface structure analysis*” Surface Science **133** 159–170 (1983).
- [42] J. W. M. Frenken, R. M. Tromp and J. F. van der Veen, “*Theory and simulation of high-energy ion scattering experiments for structure analysis of surfaces and interfaces*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **17** 334–343 (1986).
- [43] B. W. B, *Metal and alloy surface structure studies using Medium Energy Ion Scattering*. PhD thesis, The State University New Jersey Rutgers (2000).
- [44] P. L. Grande and G. Schiwietz, “*Impact parameter dependence of electronic energy loss and straggling of incident bare ions on H and He atoms by using the coupled channel method*” Physical Review A. **44** 2984–2992 (1991).
- [45] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. M. Baró, “*WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*” Review of Scientific instruments **78** 013705–013708 (2007).
- [46] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, “*Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100 scale*” Journal of Applied Physics **61** 4723–4729 (1987).
- [47] T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Rugar, “*Frequency modulation detection using high Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*” Journal of Applied Physics **69** 668–673 (1991).
- [48] B. D. Josephson, “*Possible new effects in superconductive tunnelling*” Physical Letters **1** 251–253 (1962).
- [49] M. A. Garcia, E. F. Pinel, J. de la Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernandez, J. J. Romero, M. S. M. Gonzalez and J. L. Costa-Kramer, “*Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism*” Journal of Applied Physics **105** (1) 013925 (2009).

**Intercara Co/V en el sistema de  
películas delgadas de  
estructura Co/V/MgO(100)**



### 3.1 Introducción

En los últimos años ha habido un interés considerable en el estudio de las propiedades de las superficies magnéticas, películas delgadas, intercara y estructuras de multicapas. Muchos de los estudios experimentales han sido dirigidos hacia la comprensión de los fenómenos magnéticos bidimensionales, como el aumento en los momentos magnéticos en las superficies y películas delgadas, así como para entender los mecanismos que conllevan a la anisotropía magnética en estos sistemas. De hecho, recientes estudios teóricos destacan la importancia de las propiedades de la intercara para el acoplamiento magnético entre las capas de metales de transición en los sistemas de multicapas compuestos de materiales magnéticos y no magnéticos. Los numerosos estudios de las propiedades magnéticas en multicapas se generaron por el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante en multicapas magnéticas [1, 2, 3]. Por otra parte, las intercara y las superficies son sistemas únicos cuyas propiedades físicas son completamente diferentes de los correspondientes materiales en volumen, en este sentido recientes cálculos *ab-initio* de la teoría funcional de estados de Carrillo-Cázares, et al. [4] ilustran la complejidad de la interacción entre adatomos de metales de transición 3d (Ni, Fe, Mn, Sc, Ti, V y Cr) y los átomos de Co del sustrato Co(001). En particular, estos autores han demostrado que el comportamiento magnético de los adatomos de los metales de transición 3d no solamente depende del elemento, sino también del recubrimiento del elemento 3d de transición, para el caso de recubrimientos por debajo de la monocapa. La intercara V/Co ha generado interés en los últimos años en parte, debido al hecho de que el vanadio, el cual es paramagnético en la fase cúbica centrada en volumen (bcc), es un elemento interesante para convertirse en magnético en sistemas de baja dimensionalidad o en contacto con materiales ferromagnéticos.

Se han realizado estudios de las propiedades magnéticas de películas delgadas de V crecidas sobre sustratos magnéticos en su mayoría para el sistema V/Fe [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], sin embargo, se sabe y entiende menos de otros sistemas [12, 13, 14, 15, 16], en particular de la intercara V/Co. A pesar del papel importante que juega la intercara V/Co en las propiedades físicas (acoplamiento ferromagnético entre capas, la magnetorresistencia gigante y la superconductividad) de multicapas de VCo, existen pocos estudios en la literatura sobre las propiedades de la intercara V/Co. Los trabajos más recientes de las propiedades magnéticas de intercara V/Co y Co/V crecidas sobre Cu(100) y para bajos recubrimientos de V y Co los ha presentado Huttel et al.[17]. En particular, mostraron que los átomos de Co inducen un momento magnético en los átomos de V, con la dirección de magnetización opuesta en las capas de V y de Co. La tendencia de los momentos magnéticos frente al espesor de Co y V muestran que el momento magnético disminuye tanto con el recubrimiento de Co decreciente como con el incremento de recubrimiento de V. Por otra parte, el momento magnético del V aumenta con el recubrimiento de Co y disminuye cuando se aumenta el recubrimiento de V. Los resultados experimentales han sido muy bien reproducidos teóricamente por Carrillo-Cázares, et al.[4, 18, 19] y Jisang Hong [20, 21] para películas delgadas de Co y capas de V (en el rango de monocapas ML). Todos los resultados teóricos han confirmado una fuerte polarización de los átomos de V en contacto

con los átomos de Co, así como la orientación antiparalela de la magnetización en las capas de V y Co. Ambos grupos encontraron una disminución de los momentos magnéticos atómicos al aumentar el espesor de V en todas las estructuras consideradas. Si bien las tendencias de los momentos magnéticos del Co y el V para capas de espesor muy delgado fueron bastante bien reproducidas por los dos grupos teóricos, existe un desacuerdo, para las capas más gruesas de Co y V (espesor superior a 1 ML). Ambos grupos atribuyeron esto a la posible formación de una aleación de VCo en la intercara que provoca una mayor polarización magnética de los átomos de V y una fuerte disminución en el momento magnético atómico del Co. Aunque los momentos magnéticos atómicos calculados para el Co y el V están en buen acuerdo con los valores experimentales [17], no hay evidencia experimental de la formación de la mencionada aleación de CoV en la intercara. Recientemente también se realizaron estudios experimentales de las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de la intercara Co/V en sistemas con estructura  $30 \text{ \AA Al} / n \text{ \AA Co} / m \text{ \AA V} / \text{MgO} (100)$  con  $n = 10, 20, 40, 50, 200$  y  $m = 10, 20, 40, 80$  [22]. En estos sistemas, el Co tiene una estructura hexagonal compacta (hcp), mientras que en la estructura del sistema V/Co/Cu (100) el Co tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Sin embargo, han demostrado que la estructura cristalina del Co en la intercara Co/V no tiene ninguna influencia sobre la polarización magnética de los átomos de V y que la formación de una aleación de CoV no puede explicar las propiedades magnéticas de estos sistemas. Esto ha quedado demostrado en particular por el hecho de que las estructuras de Co con un espesor de capa fijo y aumentando el espesor de la capa V debería mostrar una disminución drástica de los momentos magnéticos atómicos del V, contrario a los resultados experimentales. El desacuerdo entre los resultados experimentales y teóricos se explica bien por la fuerte difusión de los átomos de Co en las capas V o por modelos teóricos que tengan en cuenta otros fenómenos (como un marcado acoplamiento magnético entre capas de V) capaces de explicar los resultados experimentales. Por lo tanto, la demostración de la existencia o ausencia de difusión de Co en las capas de V es decisiva para la comprensión de las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de la intercara de Co/V y, en general los sistemas Co/V de varias capas.

MEIS es una de las pocas técnicas adecuadas para el análisis de estructuras en profundidad de las intercara. Aprovechando los efectos de sombreado y bloqueo se puede estudiar el grado de orden cristalino en las películas delgadas y en la intercara. En particular, se pueden caracterizar en detalle las películas cristalinas epitaxiales con constantes de red parecidas a la del sustrato. Adicionalmente, la resolución en profundidad a través del análisis de la energía de los iones retrodispersados, permite estudiar la morfología de la película (suave o rugosa), la estructura atómica y lo abrupta que puede ser la intercara. Para comprender mejor la disposición atómica del sistema objeto de nuestro estudio, en la figura 3.1 se muestra el arreglo atómico de este.

En este sentido, se presenta en este capítulo un estudio de la composición de la intercara Co/V en estructuras Co/V/MgO (100), para un relativo alto recubrimiento de Co [Sistema I:  $20 \text{ \AA Co} / 80 \text{ \AA V} / \text{MgO}(100)$ ] y bajo recubrimiento de Co [Sistema II:  $2.5 \text{ \AA Co} / 70 \text{ \AA V} / \text{MgO}(100)$ ] y aproximadamente la misma cantidad de V. Estos sistemas se han estudiado

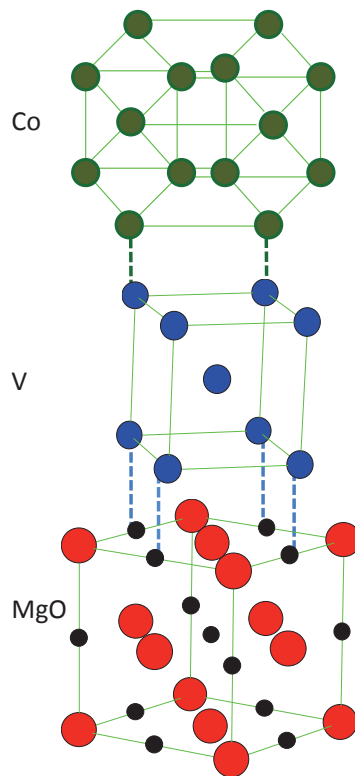


Figura 3.1: representación esquemática de la estructura del sistema Co/V/MgO. Para el caso de MgO, los círculos negros representan los átomos de O, y los círculos rojos representan los átomos de MgO.

a temperatura ambiente y después de calentamientos a distintas temperaturas con el fin de identificar la posible difusión del Co y/o V en la intercara.

### 3.2 Detalles experimentales

En esta sección se describen de forma detallada los procesos de crecimiento, las medidas experimentales y su interpretación y análisis. Las muestras correspondientes al sistema I y sistema II con la estructura mostrada en la figura 3.2, fueron crecidas en condiciones de UHV (presión base del rango de  $10^{-10}$  mbar). Antes del crecimiento de las películas delgadas de Co y V, los sustratos de MgO(100) fueron desgasificados en la cámara de preparación durante 30 minutos a una temperatura de 723 K para eliminar los contaminantes de la superficie, a continuación se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente (TA). Las capas de V se crecieron, manteniendo el sustrato a una temperatura de 723 K, con el fin de favorecer el crecimiento epitaxial [23, 24]. A continuación se realizó el depósito de las capas de Co a TA en todos los casos. El V y Co se depositaron utilizando los evaporadores de haz electrónico *e-beam* con ritmos de depósito de  $1.3$  y  $2.0 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente. Los ritmos de depósito se determinaron utilizando una balanza de cuarzo y a la vez controlados con el monitor de flujo del *e-beam*. Posteriormente fueron verificados *in-situ* mediante MEIS.

Después del crecimiento las muestras se transfirieron a la cámara de dispersión sin romper

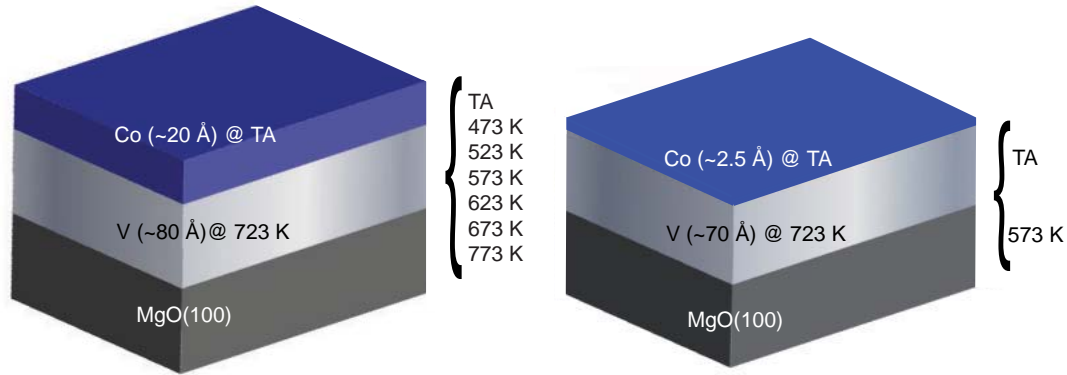


Figura 3.2: esquema de las muestras fabricadas para la caracterización por MEIS. Panel izquierdo sistema I: 20 Å Co / 80 Å V / MgO(100), panel derecho sistema II: 2.5 Å Co / 70 Å V / MgO(100) con los respectivos valores del tratamiento térmico.

las condiciones de UHV, para realizar las respectivas medidas.

Para las medidas utilizamos iones de  $\text{He}^+$  con energía de 100.30 keV y un tamaño de haz de  $1.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ . La muestra debe estar en posición normal al haz y el analizador (TEA) debe estar en la posición de  $125^\circ$ . Por otra parte, el goniómetro debe tener libertad para rotar la muestra alrededor de tres ejes independientes: el primero es la rotación que define el ángulo de incidencia, el segundo es el “spin” que define el azimut, y el tercero el “tilt” que permite la alineación del plano nominal de dispersión con la normal a la superficie de la muestra. También el goniómetro debe permitir el movimiento de traslación de la muestra en dirección perpendicular a los ejes  $x$  e  $y$ , y a lo largo del eje vertical  $z$ .

Con el software de manipulación se fija y controla la energía del analizador a la energía del haz. Se realizaron varios barridos para determinar un perfil de energía de la muestra, y se tomaron varios conjuntos de datos 2D para obtener un perfil de energía completo. A partir de este perfil se selecciona la energía a la cual se efectuarán los barridos de alineamiento de la muestra. Además, se realizaron rotaciones, hasta que se encontró el canal de entrada deseado. En general, se hacen barridos de rotación, de “tilt” y de “spin” hasta que se asegura que la posición de canalización no cambia. La dosis del ion incidente fue del mismo orden que las otras usadas en otros experimentos de MEIS,  $6 \cdot 10^{15} \text{ iones cm}^{-2}$  ( $2 \mu\text{C}/\text{scan}$ ) para los dos sistemas y para evitar daños en la muestra inducidos por los iones, la posición del “spot” del haz se cambio regularmente.

El proceso de fabricación, posicionamiento y alineamiento preliminar de la muestra en la cámara de dispersión que se sigue para los experimentos de MEIS es común para los dos sistemas, sin embargo, las geometías de medida son distintas para cada sistema. Por esta razón, se presentarán por separado en el apartado de resultados. Para efectos de optimización tanto de la fabricación de muestras como de los parámetros para las medidas de MEIS se realizaron pruebas sobre una muestra con estructura V/MgO(100) alineando el haz de iones con la dirección (100) del sustrato MgO. En la figura 3.3 se presenta el mapa 2D donde se distinguen la señal del sustrato y de la intercara V/MgO(100).



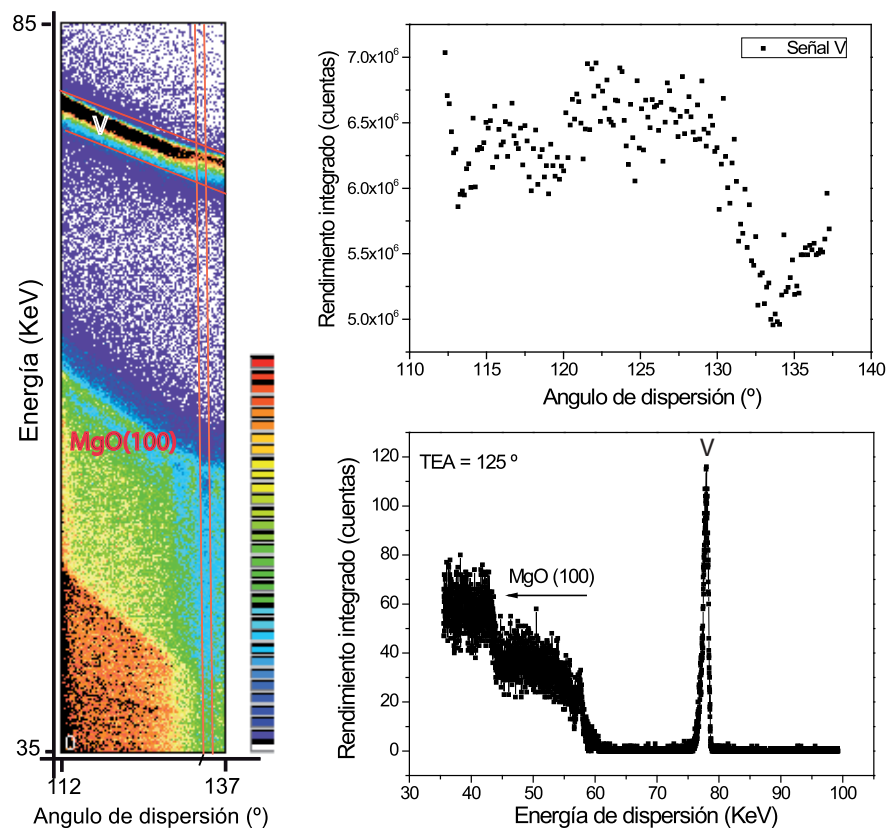


Figura 3.3: mapa 2D y espectros 1D para el V y el sustrato MgO(100), con ángulo de incidencia de  $45^\circ$ .

En el espectro de energía asociado (panel inferior derecho) obtenido por la integración de los datos de la región señalada con las líneas verticales de color rojo en el mapa 2D se observa que cada señal aparece a energías de  $\sim 78$  KeV para el V y 60 KeV para el MgO. También se observa la curva de bloqueo correspondiente al pico de superficie del V (en el panel superior derecho) y señalado también con líneas de color rojo en el mapa 2D del panel izquierdo.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Sistema I

El interés general del estudio de este sistema reside en entender los cambios que presenta el sistema Co/V/MgO(100) cuando se calienta a una temperatura predeterminada y establecer si presenta difusión y/o cambios estructurales producto del calentamiento de la muestra. Las medidas de MEIS se realizaron con la muestra a temperatura ambiente (TA) y después de un calentamiento entre el rango de 473 a 773 K (durante 1 minuto) y 773 K (5 minutos), una vez alcanzada la temperatura deseada, se dejó que enfriaran hasta TA, para proceder a realizar la medida de MEIS asociada a cada temperatura. La temperatura es controlada por un pirómetro de infrarrojos y un termopar.

A la energía empleada en MEIS, el haz de iones alineado aleatoriamente es capaz de penetrar

muchas capas en el volumen del material. Alineando el haz a lo largo de una dirección cristalo-  
gráfica particular del sustrato se iluminan un número determinado de capas. Sin embargo, no es  
posible iluminar una capa específica perfectamente, aún tratándose de un cristal puro, debido  
a la relajación de las capas superficiales, a las vibraciones de la superficie y a los átomos que se  
encuentran debajo de la superficie. Para este sistema, se realizó un alineamiento del haz con el  
sustrato MgO(100) en la dirección [100] y los iones dispersados fueron colectados en primer lu-  
gar en la dirección de canalización [110] del V. A esta geometría la llamamos geometría alineada  
(canalización en el volumen de V). En segundo lugar, la misma muestra se desplazó  $7^\circ$  fuera del  
plano de dispersión, para registrar un espectro que llamamos no alineado (de no canalización  
con respecto al volumen de V). Ambas geometrías están dentro de la incidencia normal y la  
posición del analizador fue en  $125^\circ$ .

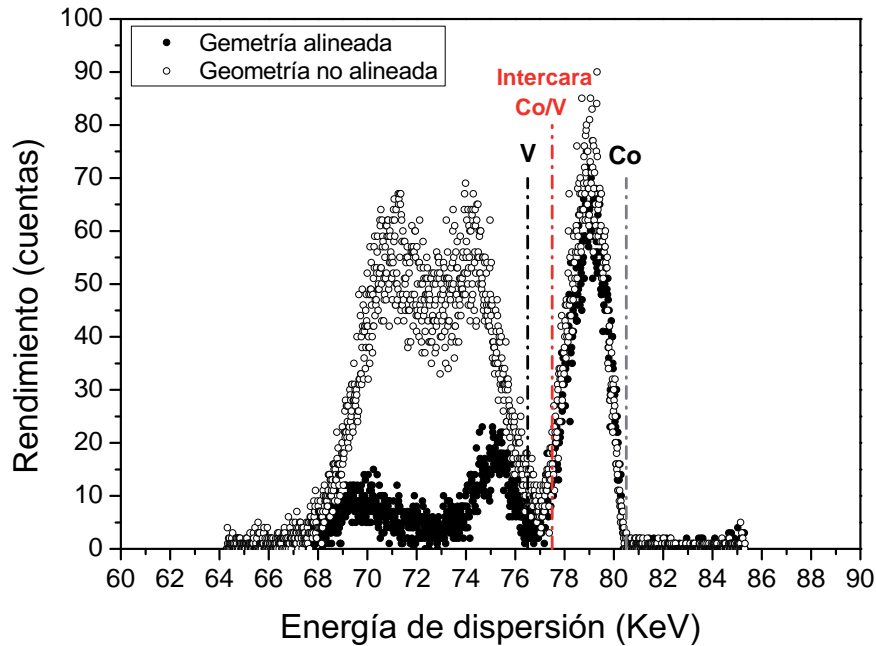


Figura 3.4: espectro de energía para el Co y el V en geometría alineada y no alineada.

Cuando el haz de iones se alinea con un eje del cristal de bajos índices, el espectro de  
energía de los iones retrodispersados presenta un pico de superficie, que contiene iones que han  
sido retrodispersados desde los átomos de la región superficial. Los iones retrodispersados de  
cualquier región del volumen son detectados a energías más bajas debido a que pierden energía,  
resultado del frenado electrónico en su trayectoria dentro y fuera del cristal. El rendimiento de los  
iones que salen desde el volumen (de las capas más internas) es mucho menor debido al efecto de  
canalización. Cuando el espectro de energía se toma en la dirección de retrodispersión alineada  
con un eje del volumen del cristal, el rendimiento del volumen detrás del pico de superficie  
se reduce aún más debido al efecto de bloqueo. En la figura 3.4 se muestra como ejemplo los

espectros de energía para el caso en el que el haz de iones se alinea con el sustrato MgO(100), que corresponde a una alineación normal con la muestra, es decir, en la dirección de incidencia [100] (geometría alineada) y en la geometría no alineada. Como nuestro interés es establecer la composición del sistema y los respectivos perfiles de profundidad en función de la temperatura de calentamiento, tomamos los datos correspondientes a la geometría no alineada para las diferentes temperaturas de calentamiento los cuales se presentan en el apartado correspondiente al estudio y simulación de los espectros de energía.

*Análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental dependiente de la temperatura: mapas 2D, espectros de energía y simulación.* En la figura 3.5 se muestran los mapas bidimensionales de la energía de los iones en función del ángulo de dispersión para las muestras correspondientes al sistema I [20 Å Co / 80 Å V / MgO(100)]. Para simplificar, en la figura 3.5 solamente presentamos los mapas 2D correspondientes a las temperaturas más representativas: TA, 573 y 773 K. Como se mencionó anteriormente los mapas 2D mostrados se obtuvieron haciendo una desplazamiento de 7° fuera de la dirección de incidencia [100] (geometría no alineada).

La intensidad de los iones dispersados se indica con la escala de colores de los mapas que es proporcional al número de cuentas detectadas en cada canal de energía (vertical) y ángulo (horizontal), siendo las regiones más oscuras las de menos cuentas. Cabe señalar que la masa atómica de Co es mayor en comparación con la de V<sup>1</sup>, por esto en todos los mapas 2D, la capa de Co se resuelve con claridad y corresponde a la franja diagonal en la parte superior de los mapas, mientras que la región de menor energía corresponde a la capa V. La señal del sustrato MgO aparece a una energía aún más baja y no se muestra en esta figura. De los mapas 2D mostrados en la figura 3.5 podemos hacer las siguientes observaciones: las capas de Co y V se ven en orden decreciente de energía y los cambios significativos en la intensidad de los iones dispersados se pueden observar con el aumento de la temperatura de calentamiento.

Mientras que las capas de Co y V están identificadas y resueltas en los mapas 2D registrados para la muestra que se mantiene a temperatura ambiente, la distribución de la intensidad de los iones dispersados es más difusa para las muestras calentadas a 573 K y 773 K.

Por otra parte, se observa también una disminución pronunciada en la intensidad de los iones dispersados que denominamos franja de bloqueo situada en un ángulo de dispersión de 126° y que corresponde a la canalización de los iones dispersos a lo largo de la dirección [110] de la estructura cristalina de V. Se observa además que aparece una franja de bloqueo en la parte superior del mapa, que corresponde al Co después del calentamiento de la muestra a 773 K durante 5 min. Esto sugiere que hay un cambio en la estructura de la red de la capa de Co (o aleación CoV). Los cambios en los mapas 2D presentados en la figura 3.5 se han estudiado en detalle mediante proyecciones sobre un rango específico en el eje del ángulo. Los espectros 1D de energía nos permiten separar la intensidad de los iones dispersados procedentes de un elemento

---

<sup>1</sup>Para el Co el peso atómico es 58,9332 gr/mol y su densidad 8,90 gr/cm<sup>3</sup> y para el V es 50,9415 gr/mol y su densidad 6,11 gr/cm<sup>3</sup>

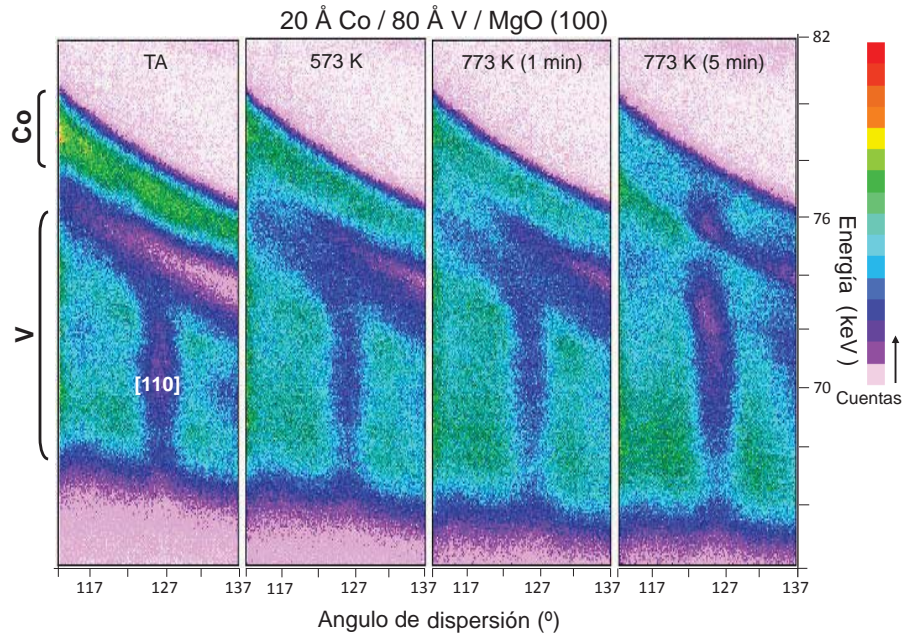


Figura 3.5: mapas de la energía del ion en función del ángulo de dispersión medidos con el haz incidente desplazado  $7^\circ$  de la dirección normal [100] del MgO(100), para las muestras mantenidas a temperatura ambiente y después de calentarlas a 573 K, 773 K (1 minuto) y 773 K (5 minutos). La intensidad de los iones dispersados está indicada por la escala de colores de los mapas.

específico y/o capa atómica. Se realizó un análisis detallado de la región que corresponde al ángulo de dispersión de  $126^\circ$  (es decir, a lo largo de la dirección [110] de dispersión), donde se producen la mayoría de los cambios [25].

En la figura 3.6 se muestran los espectros de energía extraídos de los mapas 2D registrados para la muestra a temperatura ambiente y para las diferentes temperaturas de calentamiento. Para facilitar la comparación, cada uno de los espectros (color gris), se ha superpuesto con el espectro a TA (color negro). Los picos característicos entre 66 y 71 keV corresponden a la intercara V/MgO(100) que no se discute aquí, el valor a 76 keV corresponde a la presencia de V, en la intercara Co/V y el pico a 78 keV corresponde a la capa de Co. Como se ve en la figura 3.6, no se observan cambios significativos en los espectros registrados desde TA hasta 523 K, lo que sugiere que la intercara Co/V es estable a temperaturas moderadas de calentamiento.

Los cambios más apreciables en los espectros se observan para calentamientos a temperaturas  $\geq 573$  K, donde un pico adicional aparece en un primer plano de dispersión de energía a 76 keV y el pico centrado a 78 keV sufre importantes modificaciones tanto en la forma como en intensidad. Estas modificaciones indican que los átomos de V se difunden en la intercara Co/V y que la capa de Co se hace menos abrupta con el aumento de la temperatura de calentamiento. Las modificaciones de los perfiles de concentración de Co y V se han cuantificado mediante la simulación de los datos MEIS utilizando el código RBX mencionado en la sección 2.3.1.2, los resultados obtenidos en estos cálculos se muestran en la figura 3.6 (panel derecho).

A partir de estas simulaciones se obtuvieron también los perfiles de profundidad que se muestran en la figura 3.7 donde se extrae la concentración de Co y V para las diferentes tem-

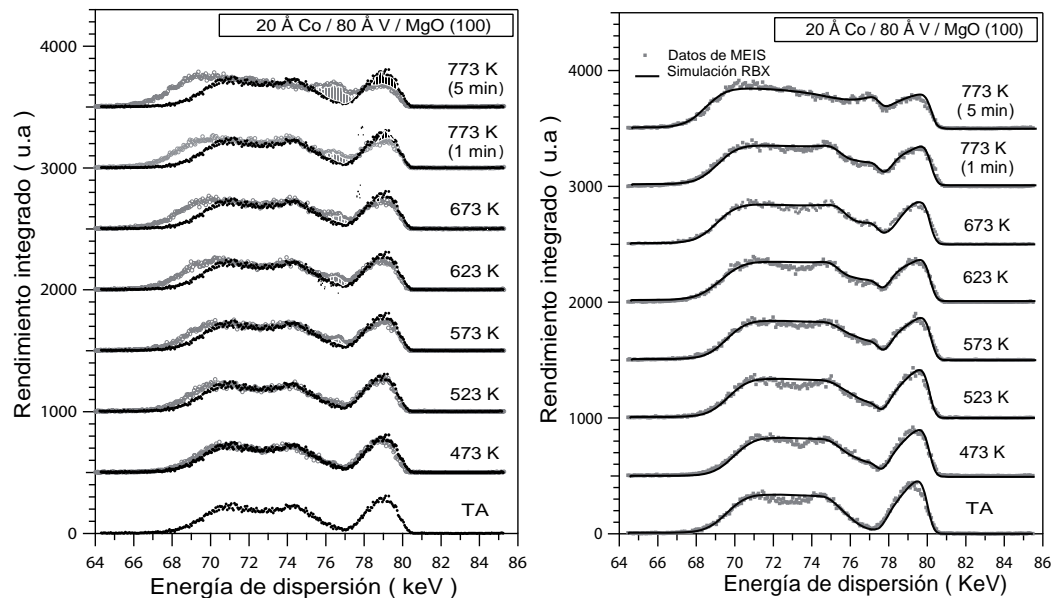


Figura 3.6: panel izquierdo: intensidad en función de la energía de los iones dispersados a diferentes temperaturas de calentamiento tomados en el ángulo de dispersión correspondiente a  $126^\circ$ . Para facilitar la comparación, a cada uno de los espectros (color gris) se ha superpuesto el espectro tomado a TA (color negro). Panel derecho: espectros de energía simulados usando el código RBX, para diferentes temperaturas de calentamiento tomados en el ángulo de dispersión correspondiente a  $126^\circ$ .

peraturas de calentamiento. Para facilitar la comparación, todos los perfiles (trazos continuos) se han superpuesto con los perfiles a TA (trazos discontinuos).

En la tabla 3.1 se resumen los resultados obtenidos utilizando un modelo de cuatro capas para calcular los respectivos perfiles de profundidad. Se observa que, dentro de la incertidumbre experimental, la intercara Co/V mantiene la composición relativamente estable hasta 573 K; para temperaturas superiores la composición es diferente. A esta temperatura de calentamiento y por encima de este valor, la intercara Co/V se hace menos abrupta lo cual se atribuye al proceso de interdifusión de Co y V y que se corrobora con los perfiles de concentración de la figura 3.7. De hecho, la reducción en la concentración de Co en la zona superficial se asocia claramente con una difusión de Co en la capa de V que se activa a 573 K, de donde se concluye que la intercara Co/V es relativamente estable por debajo de 573 K.

**Curvas de bloqueo: análisis de los espectros de ángulos y discusión de la estructura.** Experimentalmente se puede discriminar entre partículas retrodispersados de la superficie y del volumen porque la energía de las partículas retrodispersadas está inequívocamente relacionada con la profundidad de penetración. Haciendo barridos de energía para diferentes ángulos de dispersión e integrando la intensidad de retrodispersión de la superficie y a una profundidad determinada, se obtienen las distribuciones angulares o curvas de bloqueo [26, 27].

Al integrar en un rango de energía, las curvas de la señal resultante en función del ángulo de dispersión pueden dar información de la estructura. Conociendo la profundidad en la que aparecen cada uno de los elementos de la muestra, se integra para obtener las curvas de bloqueo



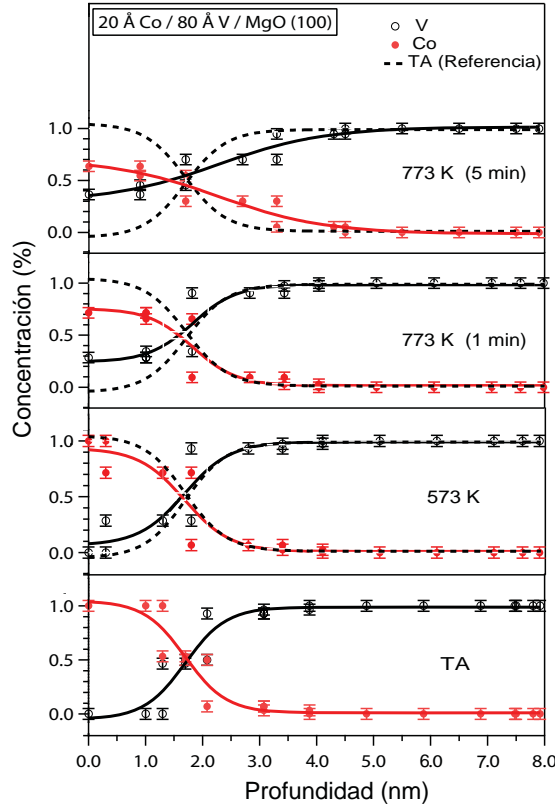


Figura 3.7: perfiles de profundidad para las concentraciones átomicas de Co y V para el tratamiento térmico seleccionado en este estudio. Para facilitar la comparación, a todos los perfiles (líneas continuas) se ha superpuesto el perfil obtenido a TA (líneas cortadas).

para el V, el Co y la intercara Co/V a las diferentes temperaturas de calentamiento. La figura 3.8 panel izquierdo, corresponde a los espectros de V; se observa que el canal de bloqueo en  $126^\circ$  está presente en todas las muestras, lo que indica que la capa V [24] mantiene la estructura bcc desde TA hasta 773 K. Si bien los datos recogidos de la región correspondiente a la capa V no muestran cambios estructurales, no es el caso de los datos correspondientes a la región del Co. En la figura 3.8 panel derecho, se muestran los espectros extraídos para la capa de Co. Estos espectros no muestran cambios notables desde TA hasta 523 K.

Sin embargo, para temperaturas de calentamiento de 573 K a 773 K, presentan cambios de intensidad en los ángulos de dispersión de  $114^\circ$  y  $128^\circ$ , lo que sugiere la aparición de un canal de bloqueo, que finalmente aparece definido en el espectro de la muestra calentada a 773 K durante 5 min. Estos cambios pueden indicar un cambio estructural de la capa de Co después del calentamiento a 773 K. Se observa que la curva de bloqueo aparece en un ángulo de dispersión de  $\sim 125^\circ$ , es decir cerca de la observada en la región del V ( $126^\circ$ ). Esto sugiere que la capa de Co se somete a un cambio estructural en una estructura de red similar a la de la capa V, probablemente una aleación de VCo cúbico o tetragonal [28, 29]. Dado que los cambios observados en los espectros de ángulo de la figura 3.8 podrían estar relacionados con la intercara Co/V, mostramos en la figura 3.9 los espectros que corresponden exclusivamente a la intercara Co/V. Como se puede observar, la evolución de estos espectros es muy similar a la

Tabla 3.1: concentraciones atómicas en porcentaje de Co y V modeladas con RBX usando cuatro capas para el sistema Co/V con diferentes temperaturas de calentamiento.

Temperatura de calentamiento	Capa	Concentración (%)		Espesor (Å)
		Co	V	
TA	1	95	5	22
	2	5	95	14
	3	1	99	14
	4	0	100	50
573 K	1	72	28	22
	2	5	95	14
	3	2	98	14
	4	0	100	50
773 K (1 min)	1	69	31	22
	2	7	93	20
	3	2	98	11
	4	0	100	52
773 K (5 min)	1	57	43	22
	2	28	72	26
	3	2	98	11
	4	0	100	52

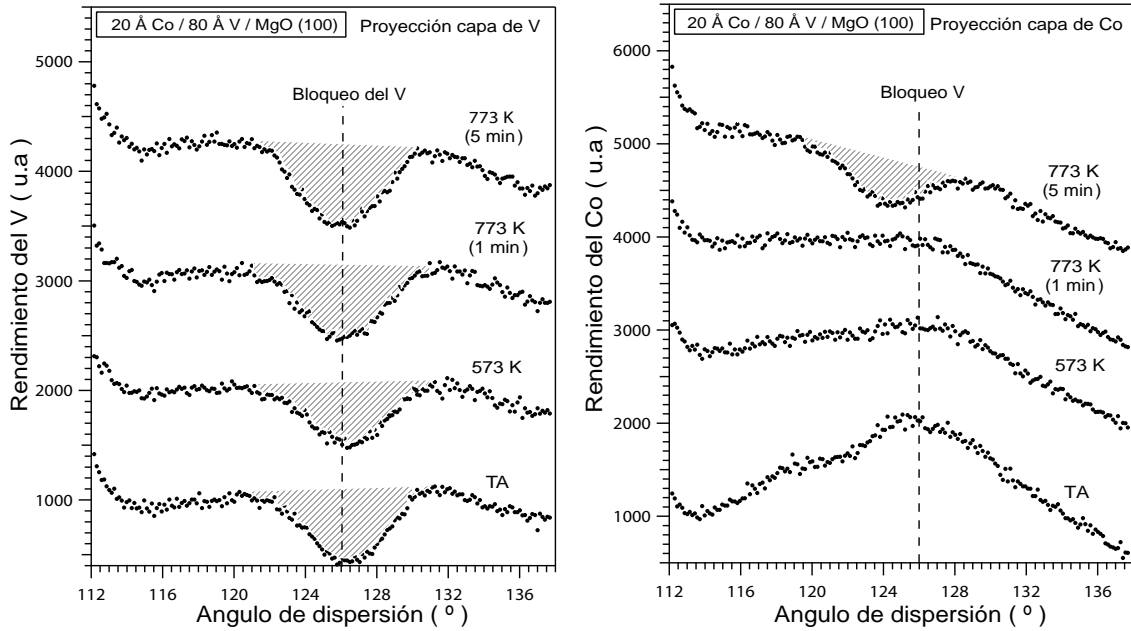


Figura 3.8: panel izquierdo: curvas de bloqueo correspondientes a la región del volumen de V a diferentes temperaturas de calentamiento. Panel derecho: curvas de bloqueo correspondientes a la región del Co para las diferentes temperaturas de calentamiento.

de los espectros de la figura 3.8 sin cambios en la forma, excepto para la muestra calentada a 773 K durante 5 min.

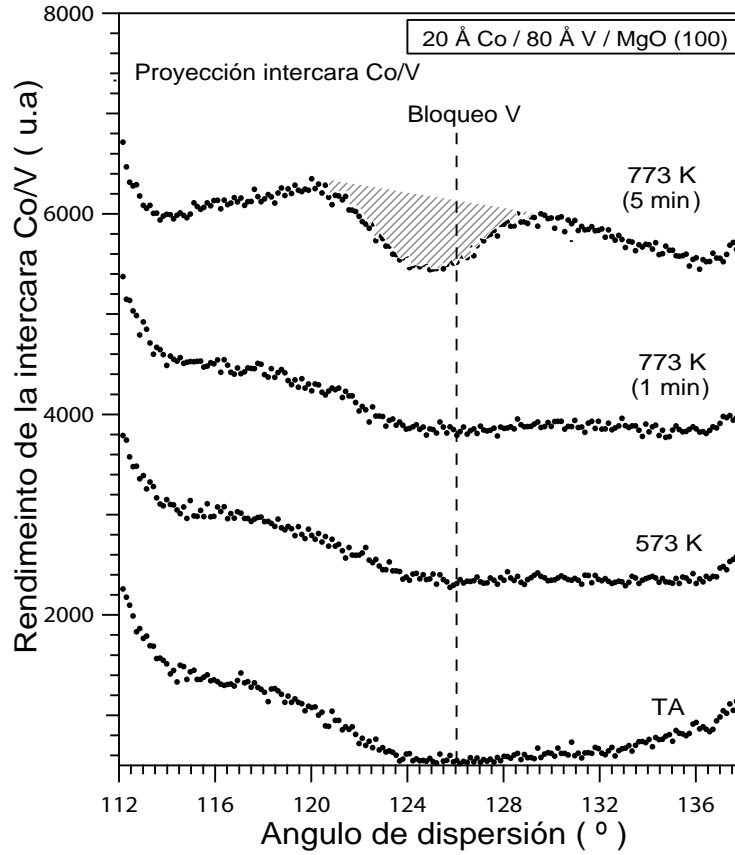


Figura 3.9: curvas de bloqueo correspondientes a la región asociada a la intercara Co/V, para las diferentes temperaturas de calentamiento.

### 3.3.2 Sistema II

Para el sistema II, utilizamos otra geometría de dispersión para obtener una mejor resolución de las capas. El espesor de Co es también menor para que las medidas sean más sensibles a cambios en la intercara Co/V. Las medidas de las muestras de este sistema se registraron para la muestra mantenida a TA después de un calentamiento a temperatura de 573 K (por 1 minuto).

En ambos casos los mapas 2D obtenidos fueron registrados y analizados como se explico en la sección 2.3. Las muestras se alinearon con respecto al haz incidente a lo largo del eje [001] del sustrato MgO(100) con estructura fcc, que es paralela a la dirección [001] de la capa de V(100).

Con el fin de aumentar la sensibilidad (poder de resolución de masa) para los elementos específicos del sistema, el haz de iones incidente fue alineado paralelo a las orientaciones cristalográficas relevantes de la intercara bcc del V(100) para asegurar que los átomos ubicados debajo de la superficie (sub-superficie) fueran sombreados por átomos cercanos a la superficie; el número real de capas cercanas a la superficie iluminadas por el haz de iones depende de la geometría



elegida. Aprovechando el efecto de sombra creada por los fenómenos de canalización/bloqueo, el acceso a capas específicas se puede seleccionar y llevar a cabo un análisis específico. La figura 3.10 muestra las geometrías empleadas en este estudio para aumentar la sensibilidad a la superficie de las capas del sistema.

Para las dos geometrías el haz de iones esta incidiendo en la dirección  $[\bar{2}11]$  de la película bcc de V(100). En la geometría I, la cual proporciona una alta sensibilidad a las relajaciones superficiales y a los desplazamientos laterales de la intercara de V es decir, los cambios en la constante de red del V(100), los iones dispersados fueron colectados a lo largo de la dirección  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , mientras que en la geometría II la detección fue a lo largo de la dirección  $[3\bar{1}\bar{1}]$  que permite una mayor sensibilidad a las posibles relajaciones superficiales, una vez obtenidas las características de bloqueo, estas se usan para calibrar la posición del analizador (TEA); para la geometría I, se posicionó a  $90^\circ$  y para la geometría II en  $115^\circ$ .

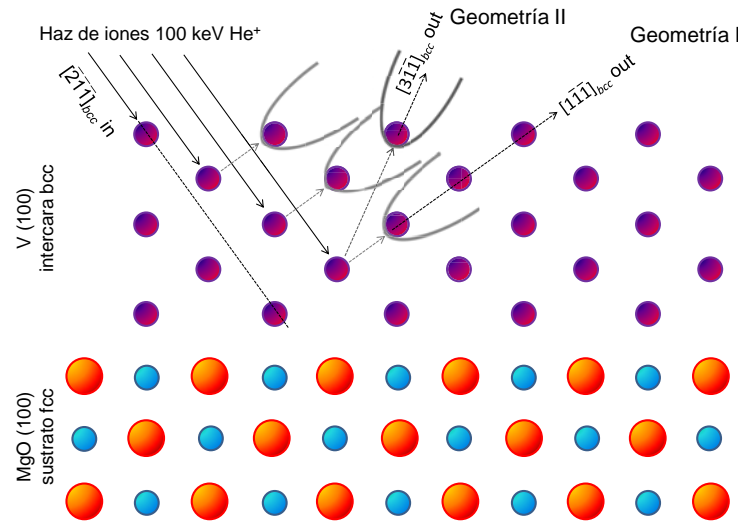


Figura 3.10: diagrama esquemático que muestra las trayectorias del ion. El diagrama muestra la sección transversal de la superficie bcc (100) y la subsuperficie fcc vista a lo largo de la dirección  $[01\bar{1}]$ . El haz está alineado con la dirección  $[\bar{2}11]$  en las dos geometrías indicadas I y II. En la geometría I, el ángulo de dispersión es  $90^\circ$ , el cual corresponde a la dirección de salida  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . En la geometría II, el ángulo de dispersión es  $119.51^\circ$ , el cual corresponde a la dirección de salida  $[3\bar{1}\bar{1}]$ . La geometría I es más sensible a la capas mas externas, mientras que la geometría II es más sensible a los dos capas superiores.

**Análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental dependiente de la temperatura: mapas 2D, espectros de energía y simulación.** En la figura 3.11 se observan los mapas 2D del sistema cuyas medidas corresponden a TA y que se han tomado en la geometría I y II, respectivamente. La escala de colores indica las cuentas detectadas en cada canal de energía y ángulo de dispersión. En la figura 3.11 se observan las regiones o franjas correspondientes a las señales de dispersión del Co y el V. Estas señales están bien separadas

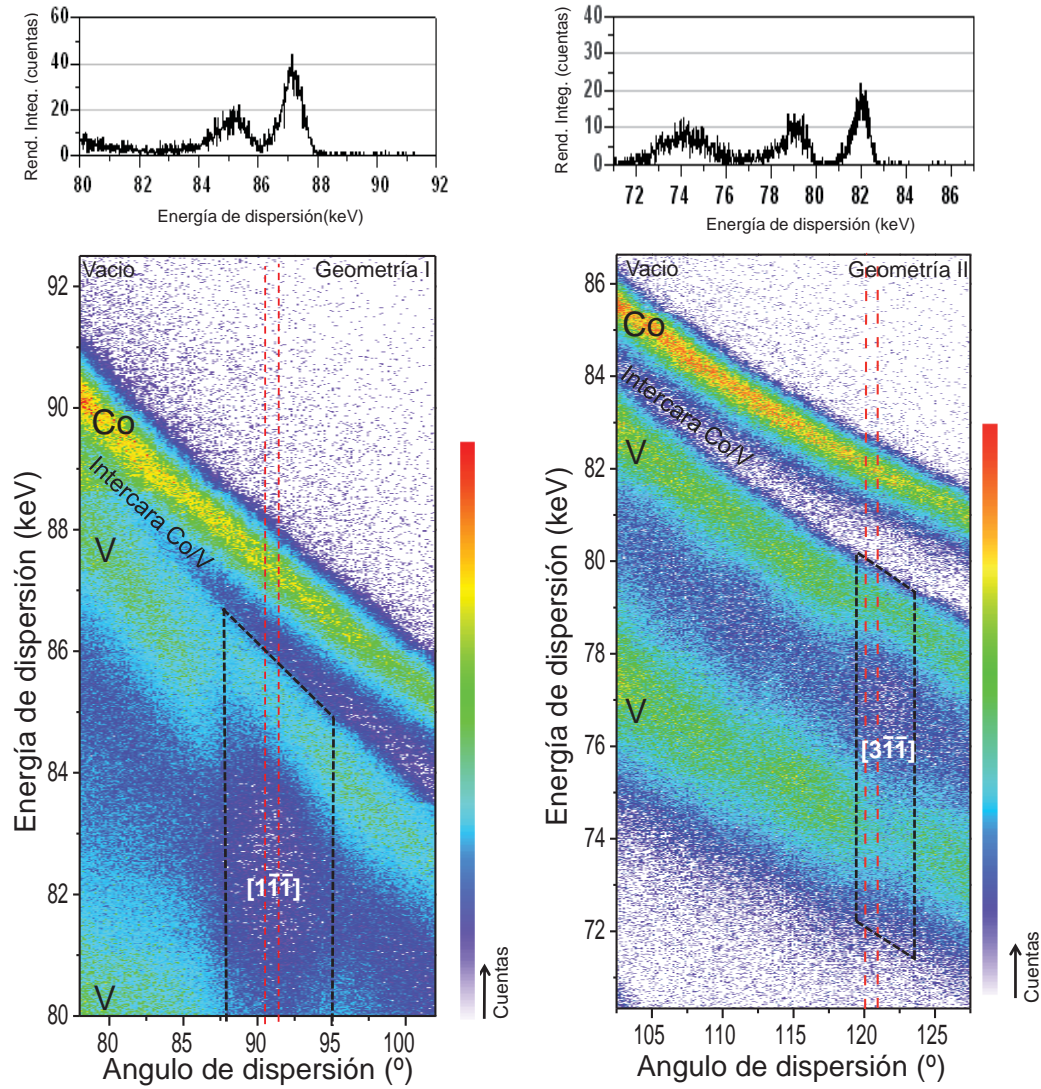


Figura 3.11: mapas 2D de energía en función del ángulo de dispersión correspondientes a las geometrías de dispersión I y II, obtenidos con un haz de iones de  $\text{He}^+$  incidiendo a lo largo de la dirección de canalización  $[211]$  para el sistema mantenido a TA, a) geometría I y b) geometría II. Las gráficas unidimensionales de intensidad en función de la energía, se muestran en el panel superior. Los trazos de color rojo indican la región correspondiente al rango de ángulos de dispersión que ha sido integrada para obtener los espectros 1D, mientras que los trazos de color negro indican la región de la franja de bloqueo.

por la diferencia de masa entre ambos elementos y también por la masa del ion incidente, ya que para los iones incidentes más ligeros la separación en energía a un ángulo de dispersión dado puede ser más baja. En cada una de las regiones se observa una reducción en cuentas con el aumento del ángulo de dispersión, esto se debe a la sección eficaz de dispersión de Rutherford. También se observa un desplazamiento hacia energías de dispersión más bajas debido al factor cinemático. Además, la región del V presenta una disminución notable en el rendimiento de los iones retrodispersados en el ángulo de dispersión donde se produce el bloqueo.

Para ambas geometrías, los correspondientes cortes de energía en una dimensión se muestran

en el panel superior de la figura 3.11. Las líneas punteadas verticales en los mapas 2D indican las regiones en el eje de ángulo de dispersión que se han integrado con el fin de obtener estos espectros 1D. Como se observa, el proceso de dispersión es también muy dependiente de la geometría [30]. Por otra parte, las franjas de bloqueo se indican en los mapas 2D. Para la geometría I, la franja de bloqueo aparece alrededor del ángulo de dispersión de  $90^\circ$ , que corresponde a la dirección de salida  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , mientras que para la geometría II aparece alrededor del ángulo de dispersión  $120^\circ$ , a lo largo de la dirección de salida  $[3\bar{1}\bar{1}]$ . Las características de bloqueo observadas a lo largo de las direcciones cristalográficas conocidas se utilizaron para calibrar la posición de TEA. En la figura 3.12 los espectros de energía obtenidos de los mapas 2D representan el rendimiento de los iones dispersados en función de la energía de dispersión para las geometrías I y II. Es evidente que los picos correspondientes a la dispersión de los átomos de Co y V de las diferentes capas se resuelven.

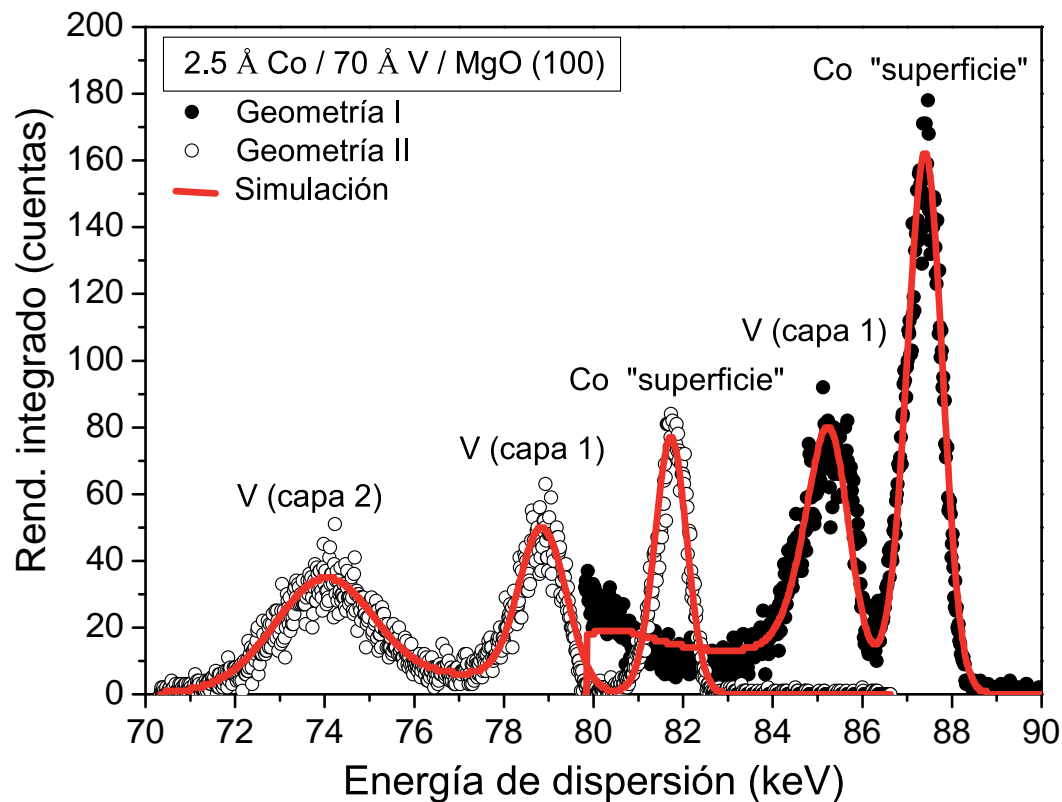


Figura 3.12: espectros de energía obtenidos de los mapas 2D que muestran las señales resueltas para el Co y el V a temperatura ambiente y que fueron medidas en la geometría I (círculos cerrados) y geometría II (círculos abiertos). La línea continua a través de los puntos experimentales son el resultado del ajuste mediante RBX del espectro.

Los espectros simulados también se muestran en la misma figura (línea continua). Como se mencionó en el capítulo 2, la simulación de los espectros de energía se ha realizado con el código RBX, asumiendo un modelo de múltiples capas con diferentes concentraciones de Co y V. Las posiciones de los picos de energía resultantes del proceso de dispersión elástica de los

iones  $\text{He}^+$  con los átomos de Co y V, dependen del ángulo de dispersión. Además, la intensidad máxima de V es relativamente débil en comparación con el pico Co ya que la sección eficaz de dispersión es proporcional al cuadrado de la masa atómica. Por tanto, el ángulo de dispersión más bajo para la geometría I comparado con la geometría II conduce a un desplazamiento del espectro de energía a energías de dispersión más altas, mientras que la diferencia de masa atómica proporciona una diferencia de los picos de dispersión del Co y V.

Los picos localizados a  $\sim 85$  keV y 87,5 keV en la geometría I, la cual es más “sensible a la superficie” corresponden a los iones  $\text{He}^+$  dispersados por los átomos de Co y V, respectivamente. Para la geometría II, los picos de dispersión entre en 70-80 keV y 81-83 keV corresponden a la dispersión de las capas de V y Co, respectivamente. La diferencia en intensidad de los picos de Co y V en la geometría I comparada con la geometría II se debe a la gran influencia del efecto de canalización/bloqueo en el rendimiento del V. Suponemos que el Co está formando una sobrecapa epitaxial o una aleación sustitucional (como se verá más adelante en el análisis de la curva de bloqueo), por tanto el V es sensible a los efectos direccionales del alineamiento, lo que no sucede con el Co. Una consecuencia de esto es el pico de V que aparece a bajas energías entre 70-77 keV.

Se debe tener presente que en este sistema (comparado con el anterior), la intercara del V/Co es más delgada, lo que hace que el procedimiento de alineación del haz sea una tarea difícil, ya que la única referencia para encontrar el plano de dispersión correcto es el canal del Mg(110) del sustrato MgO(100) que aparece a energías de dispersión muy bajas ( $\sim 10$  keV) con un ritmo de cuentas extremadamente bajo. Por lo tanto, un ligero desalineamiento del haz de iones con respecto a la muestra podría ser el origen del segundo pico de V a bajas energía de dispersión. Como se verá en el siguiente apartado, se realizaron simulaciones VEGAS donde el haz incidente fue desalineado deliberadamente; los resultados muestran que el desalineamiento no es el origen del pico adicional de superficie de V. Entonces, la opción más plausible es considerar que hay algún grado de desorden y una posible aleación en la intercara V/MgO. La reducción en el rendimiento de la dispersión de la intercara del V se tomó en cuenta en la simulación con RBX, dado que este programa analítico incorpora efectos de canalización y bloqueo. Además, se estudió en detalle la evolución de las concentraciones de Co y V en el sistema II a TA y después de un calentamiento a 573 K, donde los cambios de composición ya han sido reportados [25].

A continuación nos centraremos en la geometría I, considerando que es la más sensible a las capas más externas en las que la mayoría de los cambios tienen lugar. La figura 3.13 muestra los mapas 2D correspondientes a las medidas a temperatura ambiente y después del recocido a 573 K, respectivamente. Al igual que en la figura 3.11, la separación de las señales de Co y V, así como la mayor parte de las características de bloqueo en el volumen se pueden identificar en los mapas 2D. Los cambios en la intensidad de iones dispersados a bajos ángulos de dispersión, es decir, en la intercara Co/V, sugieren que tiene lugar una difusión y/o interdifusión del Co y el V. También se observa la persistencia de las franjas verticales de bloqueo a lo largo de la dirección]



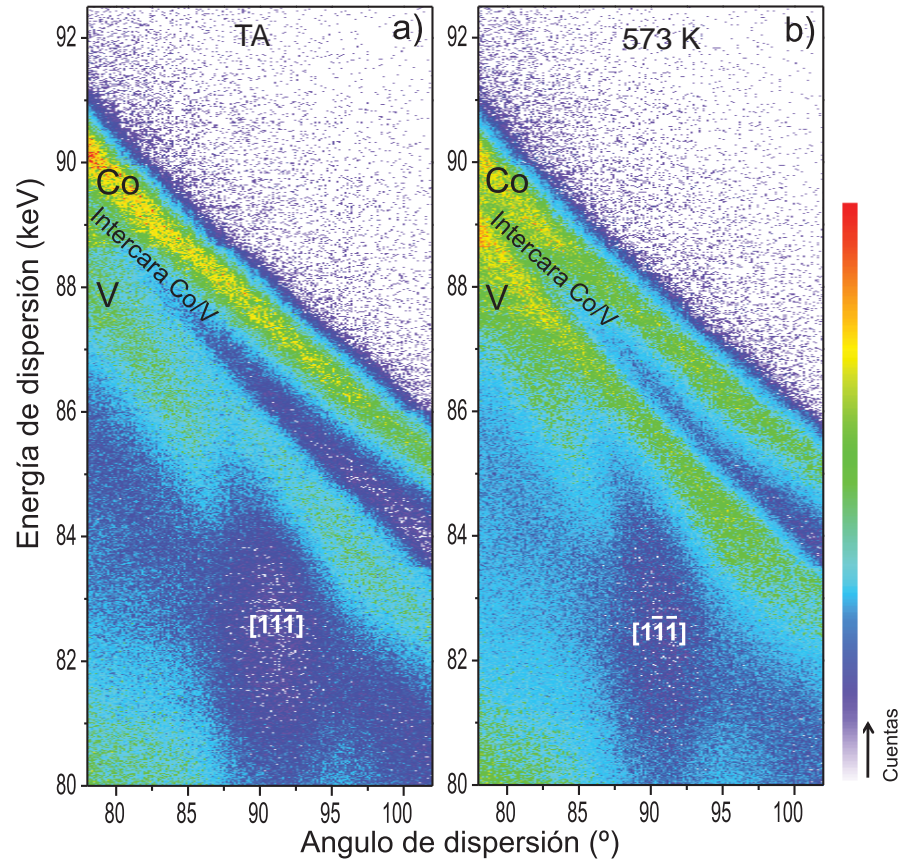


Figura 3.13: mapas 2D para la muestra mantenida a temperatura ambiente a) y después del calentamiento a 573 K b), tomados en la configuración de la geometría I.

$[1\bar{1}\bar{1}]$  ( $\sim 90^\circ$ , lo que indica que la estructura cristalográfica bcc no ha experimentado cambios importantes después del calentamiento a 573 K. La evolución de la intensidad de dispersión en función de la energía de dispersión extraídos de los mapas 2D de la figura 3.13 se muestran en las figuras 3.14, junto con los espectros simulados. Se observan diferencias significativas en los picos de Co y V.

En particular, se observa que después del calentamiento a 573 K disminuye la intensidad del pico de Co y se desplaza ligeramente hacia una energía de dispersión más baja. Al mismo tiempo, la intensidad del pico de V aumenta y su posición en energía se desplaza ligeramente hacia energías más altas. El calentamiento a 573 K también provoca un leve ensanchamiento de los picos de Co y V. Dado que la geometría de dispersión fue la misma (dentro de la precisión instrumental) el ensanchamiento de los picos de Co y V se puede atribuir a la presencia de desorden o capas con espesores no uniformes [27]. La disminución de la intensidad del pico de Co después del calentamiento sugiere una reducción en el contenido de Co de la capa superior, mientras que el incremento simultáneo de la intensidad del pico V sugiere un aumento del contenido de V de las capas superiores. Los cambios en la energía de dispersión de los picos de Co y V presentan pruebas directas de la difusión de los átomos de Co a las capas más

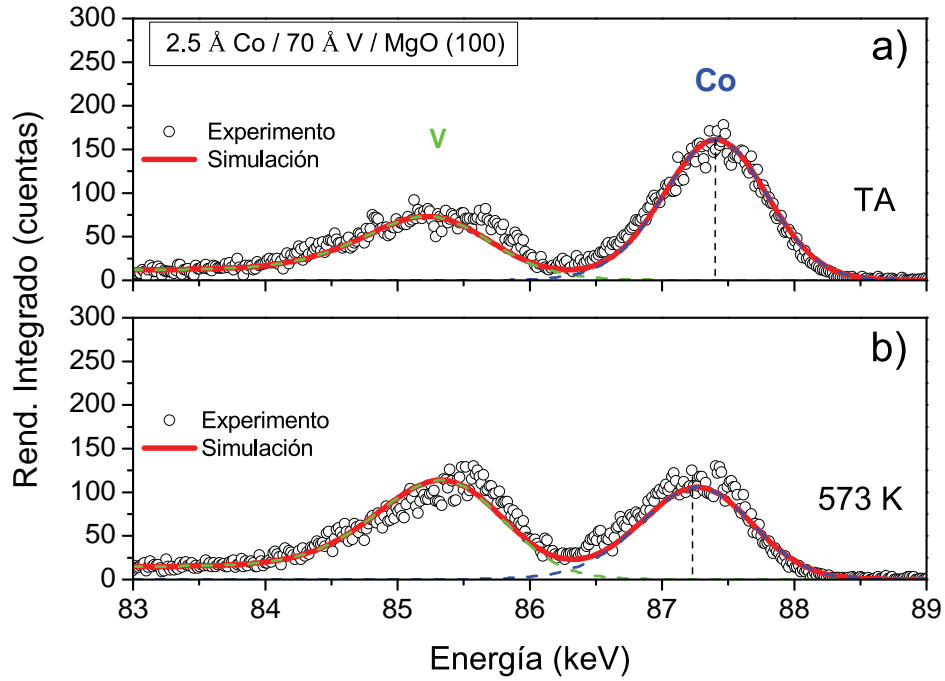


Figura 3.14: intensidad de los iones en función de la energía de dispersión extraídos de los mapas 2D por integración a lo largo de la dirección de bloqueo  $[11\bar{1}]$  en la geometría I. a) medidas a TA y b) después del calentamiento a 573 K. Los espectro simulados (línea cortada) fueron obtenidos usando el código RBX.

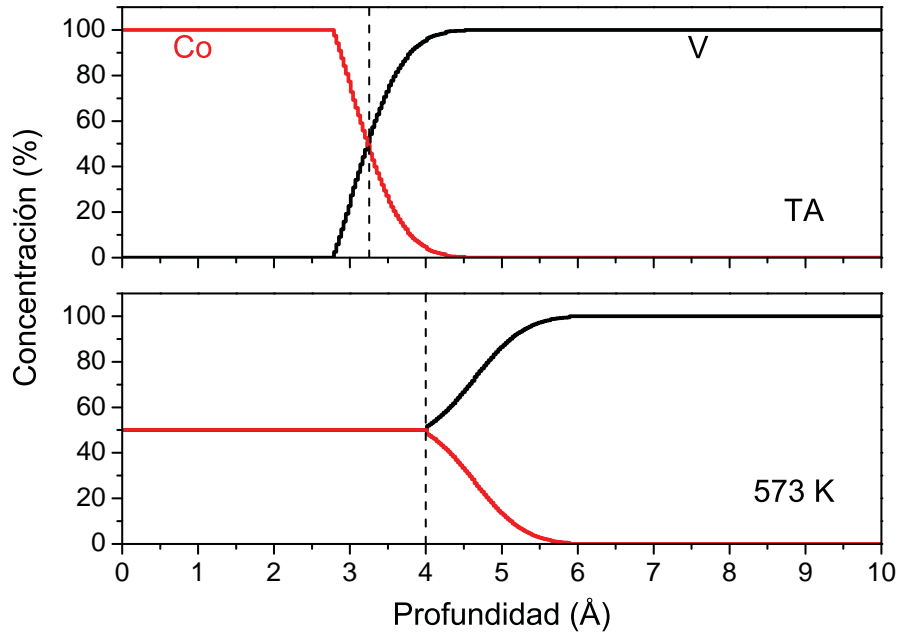


Figura 3.15: perfiles de profundidad con las concentraciones de Co y V para las muestras mantenidas a temperatura ambiente y después del calentamiento a 573 K los cuales fueron extraídos de los espectros de energía de la figura 3.14.

profundas y de las modificaciones de la intercara Co/V. Con el fin de ilustrar y cuantificar los cambios en la composición de la intercara Co/V después de calentar a 573 K del sistema II, se extrajeron los perfiles de composición en profundidad de los espectros simulados en la figura 3.14; los resultados se muestran en la figura 3.15.

Se observa que mientras que la intercara Co/V es abrupta para el sistema mantenido a temperatura ambiente, la situación es completamente diferente después del calentamiento a 573 K. El calentamiento induce una difusión de los átomos de Co hacia las capas más profundas y una difusión simultánea de átomos de V a la superficie. Esta difusión conduce a la formación de una capa superficial con una composición de  $\sim 50\%$  de V y  $\sim 50\%$  de Co, así como un desplazamiento de la intercara Co/V de  $\sim 3 - 5 \text{ \AA}$  bajo la superficie. Estos resultados proporcionan una prueba clara de la interdifusión al nivel de la capa atómica del Co y el V bajo la influencia del calentamiento. Para el ajuste de los espectros de energía se consideró una capa de Co y V de composición 100 % a TA y a 573 K capas de Co y V de composición 50 % respectivamente. En la construcción de la simulación se fijaron tanto el número total de capas como de espesores; es importante conocer a priori el espesor mínimo para usarlo en la simulación y no incrementar el número de capas sin control.

***Curvas de Bloqueo: análisis de los espectros de ángulos y discusión de la estructura.*** La técnica de MEIS como ya se ha mencionado permite la determinación de la estructura; en este trabajo se ha utilizado una geometría de medida apropiada para el estudio cristalográfico del sistema II. Con respecto a la estructura de este sistema, hay estudios detallados donde se hace la caracterización para determinar la estructura cristalográfica y electrónica del V depositado sobre MgO(100) [31, 32, 33], así como el estudio de la estructura cristalográfica de Co depositados sobre sustratos de V/MgO(100) [24].

El interés aquí, es determinar los cambios estructurales que pueden generarse por el tratamiento térmico para lo cual suponemos que el V tiene una estructura bcc, mientras que la baja cantidad depositada de Co crece de manera epitaxial en la parte superior de la superficie V. Las curvas de bloqueo de la superficie contienen la información estructural de las capas que se obtuvieron mediante la integración de la intensidad de dispersión de las capas atómicas más alta sobre un rango de energía específico. Las curvas de bloqueo resultantes se compararon cuantitativamente con las simulaciones realizadas en una estructura de 10-capas utilizando el código VEGAS [34, 35].

Al incluir los efectos de la amplitud de vibración y valores optimizados de las capas dependientes de la composición y la geometría, se obtuvo una descripción totalmente coherente con los datos experimentales. Las curvas de bloqueo se generan a partir de los mapas 2D mediante la integración de datos en un rango de energía reducido, correspondiente a los iones dispersados de la intercara Co/V y del volumen de V. Una vez determinada la estructura óptima, se extrae de los parámetros de entrada usados en las simulaciones, la estructura capa a capa. Las curvas experimentales de bloqueo correspondientes al sistema a TA y después del calentamiento a 573

K, tanto para la intercara Co/V y volumen de V, junto con las simulaciones (líneas continuas) de la estructura superficial producida, se muestran en la figura 3.16.

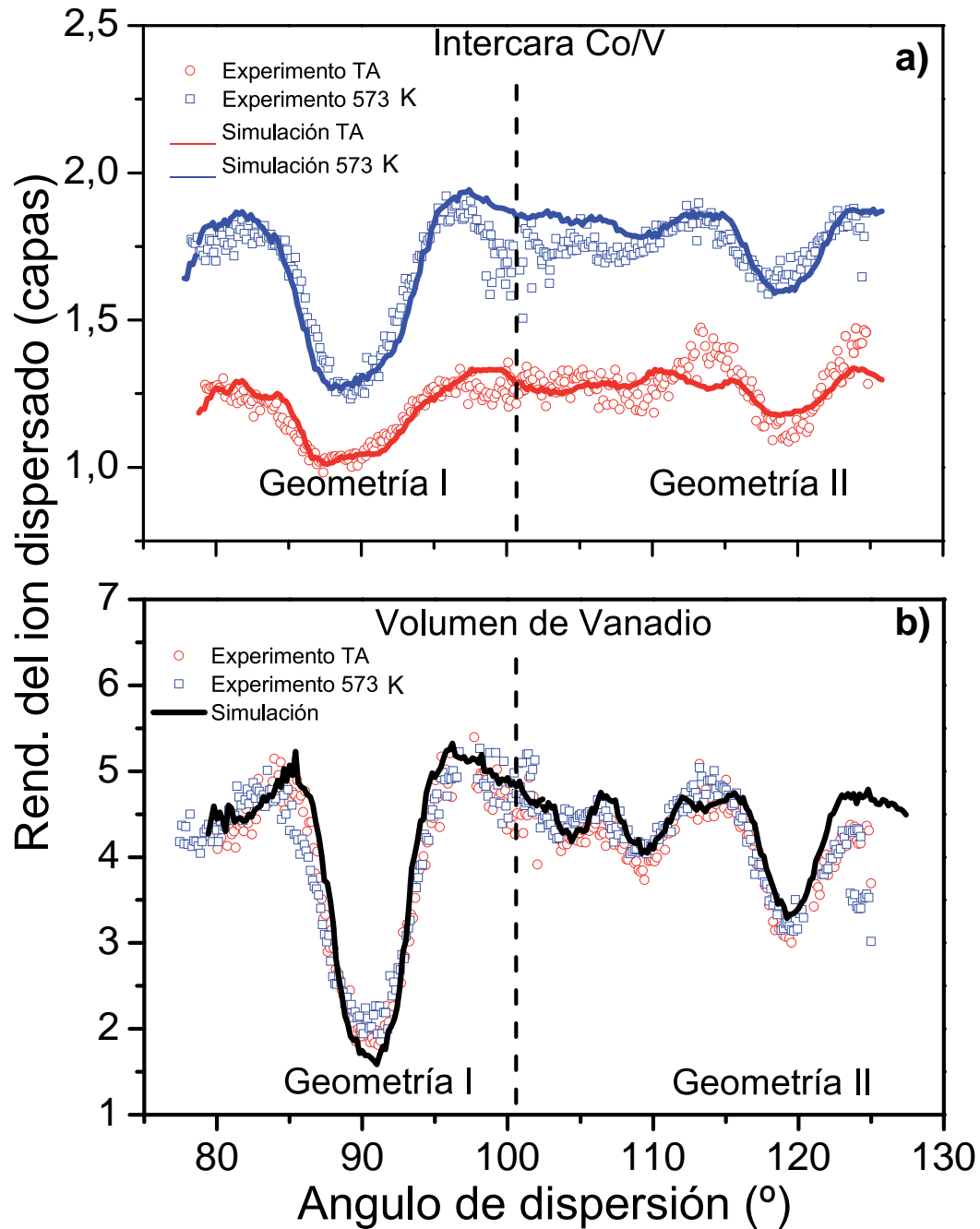


Figura 3.16: curvas de bloqueo correspondientes al V con las respectivas simulaciones para las geometrías I y II para las muestras a temperatura ambiente y después de calentar a 573 K. (a): intercara Co/V y (b): volumen de V. La escala vertical corresponde al número de capas visibles al haz de iones. Los mínimos debidos al bloqueo corresponden a 90° y a 120°.

Estas curvas se han corregido para el desplazamiento angular de TEA por comparación de las características de bloqueo en el volumen con simulaciones de la dispersión de los átomos del volumen del cristal y para la sección eficaz de dispersión de Rutherford. En particular,



para la incidencia a lo largo de la dirección  $[\bar{2}11]$ , se observan las franjas verticales de bloqueo correspondientes a las direcciones de salida  $[1\bar{1}1]$  ( $90^\circ$ , geometría I) y  $[3\bar{1}1]$  ( $120^\circ$ , geometría II). Las curvas de bloqueo, extraídas de las capas correspondientes a la intercara Co/V en la Figura 3.16 (a), muestran las franjas de bloqueo en los mismos ángulos que los subyacentes al volumen metálico de V en la figura 3.16 (b). Estas franjas de bloqueo están bien definidas, sin embargo, las curvas de bloqueo correspondientes a la dispersión de la región asignada a los átomos de la superficie Co no muestran franjas de bloqueo (los datos no se muestran aquí). La figura 3.16 también presenta los datos experimentales y simulaciones de la intercara Co/V para ambas geometrías a TA y después del tratamiento térmico a 573 K. El mejor ajuste de los espectros experimentales se consigue considerando un grado de desorden de alrededor de 80 % para el caso de la medida a TA.

Para la estructura calentada a 573 K también fue necesario incluir un alto grado de desorden para obtener un buen ajuste en lo relacionado con la profundidad de las franjas de bloqueo. La curva de bloqueo de la muestra mantenida a TA resulta más difícil de ajustar, ya que la profundidad relativa a altos ángulos de dispersión, no coincide con el valor esperado, sin embargo, es importante saber que la relación señal-ruido es bastante baja para un número tan bajo de cuentas y el grado de desorden que se debe incluir en la simulación. Por el contrario, se obtiene un acuerdo razonable entre los datos experimentales y los de la simulación para los datos de bajo ángulo de dispersión (franja alrededor de  $90^\circ$ ); en este caso, la tendencia del mínimo de la franja de bloqueo sugieren que hay una mezcla de dos fases: una capa externa atómica de Co de  $2.5 \text{ \AA}$  de espesor la cual crece epitaxialmente sobre el V(100) y una superficie de V(100) descubierta.

La simulación correspondiente a la muestra con el tratamiento térmico se ajusta razonablemente a los datos experimentales. Como consecuencia del tratamiento térmico, los átomos de Co, aparentemente, se desplazan hacia la superficie del V formando una aleación sustitucional en las dos primeras capas de la superficie de V, que mantiene la estructura bcc(100). La asimetría y abruptez de la franja principal de bloqueo sólo se puede simular si se considera una superficie ligeramente relajada de  $\sim 0.2 \text{ \AA}$  y se aumentan las vibraciones térmicas moderadamente.

Estas conclusiones se dan en base a aproximaciones de prueba y error. Es importante mencionar que se realizaron una serie de consideraciones en las simulaciones de los espectros angulares para verificar el efecto de un posible desalineamiento del haz, que ocurren por ejemplo por cambios inducidos por las vibraciones térmicas, contracciones y relajaciones de superficie y desplazamientos laterales. No se obtuvieron mejores ajustes, sin embargo se obtuvo un buen ajuste al considerar una capa de Co y algunas restricciones estructurales. El ajuste implica que los átomos de Co se desplazan hacia posiciones de la primera y segunda capas del V.

Se probó con varios valores para la relajación y se encontró que  $0.2 \text{ \AA}$  es el valor con el que mejor se obtiene el ajuste. En la figura 3.16 (b) se observa que las curvas de bloqueo del volumen de V son similares en el caso de las medidas realizadas a TA y después del calentamiento a 573 K. Esto se confirma por las simulaciones que son idénticas, lo cual indica que la estructura en

ambos sistemas es indistinguible. En principio, sería inútil hacer una determinación estructural si se considera que muchos de los átomos de la muestra no están en sus posiciones en la red. Sin embargo, hay que tener en cuenta el desorden en la superficie en relación con el número de capas para definir la muestra en las simulaciones con VEGAS; por lo tanto, la cantidad de desorden tendría sentido solo si el número de capas tomadas en la proyección de los datos del rendimiento de la dispersión experimental (intervalo tomado en la integración a partir del mapa 2D para obtener las curvas de bloqueo) es igual al número de capas simuladas. Esto significa que si se sobreestiman los valores teóricos de pérdidas de energía que se emplean para determinar el rango de integración de los datos experimentales lo cual tiende a ser el caso, ya que los efectos de perdidas de energía por canalización no se consideran en el cálculo por SRIM. Entonces las curvas de bloqueo experimentales obtenidas podrían dar como resultado la integración de más capas de las requeridas. Por lo tanto, la cantidad de desorden que es relativo al número de capas simuladas no se concentra en la superficie que es la región en la cual se va a determinar la estructura.

Cabe señalar que se han considerado otros factores; por ejemplo, en ambos sistemas estudiados a TA y después del tratamiento térmico a 573 K se asumió que habían pequeñas cantidades (parches) de Co encima de la superficie del V(100), donde se espera un cierto grado de desorden en los límites de esta, en dirección perpendicular a la superficie. Además, a pesar del crecimiento epitaxial del Co sobre la superficie del V, podría aparecer un grado de desorden en la intercara. Como se ha mencionado previamente, existe la posibilidad de tener regiones de la muestra donde el Co esta apilado en dos o más capas y explicaría la causa del incremento de *background*. Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior la técnica de MEIS permite caracterizar un sistema con átomos desplazados de sus posiciones en la red y además determinar el grado de desorden en las capas más externas de la muestra y en las capas que están a más profundidad. En cualquier caso, en nuestro estudio no hay duda que se trata de un sistema cristalino ya que presenta las características típicas, es decir la presencia de curvas de bloqueo. A pesar del alto grado de desorden relativo al número de capas simuladas, las características de bloqueo son muy marcadas y aún así permitieron realizar la respectiva caracterización estructural.

### 3.4 Conclusiones

Se ha estudiado la distribución de los átomos de Co y V en un sistema con estructura  $20 \text{ \AA} \text{ Co} / 80 \text{ \AA} \text{ V} / \text{MgO (100)}$  (sistema I con alto recubrimiento de Co) en función de la temperatura de calentamiento. La determinación de los perfiles de concentración en profundidad para el Co y V se realizó mediante una combinación de datos experimentales y simulaciones de MEIS. En las condiciones experimentales utilizadas en este estudio, se deduce que la intercara Co/V es estable hasta 523 K. Para temperaturas de recocido de 573 K o más, se producen importantes cambios en los perfiles de concentración. Además se observa que en las capas más externas del sistema Co/V/MgO(100) puede ocurrir un cambio estructural que probablemente conlleve a

la formación de una estructura similar a la de la capa inferior del V(bcc). Para temperaturas de calentamiento de 573 K o más, existe una importante difusión de Co en la capa de V, así como una difusión de V en la capa de Co que induce a la formación de una aleación. Tras el calentamiento a 773 K, la composición de la superficie se modifica y como se deduce del modelo RBX, la composición es de  $\text{Co}_{57}\text{V}_{43}$ .

Una vez establecidos los cambios en el sistema I con las diferentes temperaturas de calentamiento, y considerando que ocurren cambios importantes en torno a 573 K, hemos utilizado la técnica de MEIS con una geometría adecuada de alineamiento para obtener mayor resolución de las capas superficiales para estudiar la composición y determinar cambios de estructura del sistema más sensible a la intercara. Hemos demostrado que, mientras que la intercara Co/V es bastante abrupta cuando el sistema se mantiene a TA, la situación es completamente diferente después del calentamiento a 573 K. Este calentamiento induce un cambio drástico en la composición elemental de las capas superficiales, dando como resultado una capa superficial de una aleación compuesta por  $\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ . La formación de esta aleación es resultado de la difusión de átomos de V a la superficie y de átomos de Co al volumen de V. Además, mostramos que esta difusión provoca el desplazamiento de la intercara de Co/V a capas más profundas.

La principal conclusión a que se llega con el estudio de estos dos sistemas, es que no hay difusión a temperatura ambiente que justifique la formación de la aleación planteada por los grupos teóricos.

## Bibliografía

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, “*Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*” Physical Review Letters **61** 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn, “*Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*” Physical Review. B, Condensed Matter **39** 4828 (1989).
- [3] D. T. Pierce, J. Unguris, R. J. Celotta and M. D. Stiles, “*Effect of roughness, frustration, and antiferromagnetic order on magnetic coupling of Fe/Cr multilayers*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200** 290–321 (1999).
- [4] T. A. Carrillo-Cázares, S. Meza-Aguilar and C. Demangeat, “*Coverage-dependent magnetization of 3d transition-metal adatoms on Co(001) in the submonolayer regime*” Surface Science **601** 1763–1767 (2007).
- [5] J. Izquierdo and A. Vega, “*Induced spin polarization in V:Fe/Vm superlattices and thin V films on Fe substrates*” Physical Review B **59** 14510 (1999).
- [6] B. A. Hamad and J. M. Khalifeh, “*On the magnetism of iron-vanadium systems*” Surface Science **470** 149–154 (2000).
- [7] P. Fuchs, K. Totland, and M. Landolt, “*Induced magnetization in thin epitaxial V films on Fe (100)*” Physical Review B **53** 9123 – 9126 (1996).
- [8] M. Finazzi, E. Kolb, J. Prieur, C. Boeglin, K. Hricovini, G. Krill, C. Chappert and J. P. Renard, “*X-ray circular dichroism of thin Fe<sub>0.82</sub>V<sub>0.18</sub> interlayers in Au(111)*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **165** 373 – 376 (1997).
- [9] G. R. Harp, S. S. P. Parkin, W. L. O’Brien and B. P. Tonner, “*X-ray magnetic-circular-dichroism study of Fe/V multilayers*” Physical Review B **51** 3293 – 3296 (1995).
- [10] M. M. Schwickert, R. Coehoorn, M. A. Tomaz, E. Mayo, D. Lederman, W. L. O’Brien, T. Lin and G. R. Harp, “*Magnetic moments, coupling, and interface interdiffusion in Fe /V (001) superlattices*” Physical Review B **57** 13681 – 13691 (1998).
- [11] A. Scherz, H. Wende, P. Pouloupoulos, J. Lindner and K. Baberschke, “*Induced V and reduced Fe moments at the interface of Fe/V(001) superlattices*” Physical Review B **64** 1804071 – 1804074 (2001).
- [12] S. L. Qiu, R. G. Jordan, X. Begley, A. M. Wang and Y. Liu, “*Photoemission of the Fe 3s spin splitting in Fe-V alloys*” Physical Review B **46** 13 004 – 13 007 (1992).
- [13] Y. Huttel, G. van der Laan, C. M. Teodorescu, P. Bencok and S. S. Dhesi, “*Magnetic V embedded in copper evidenced by x-ray magnetic circular dichroism*” Physical Review B **67** 0524081 – 0524084 (2003).
- [14] B. A. Hamad and J. M. Khalifeh, “*Spin Polarization of Cr/V vicinal structures*” Surface Science **492** 161–166 (2001).

- [15] A. V. Ponomarev, L. V. Pourovski, E. I. Isaev, T. J. Ponman, Y. K. Vekilov and I. A. Johansso, B. and Abrikoso, “*Surface magnetism of vanadium-based binary alloys: first principles investigations*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **258 - 259** 128 – 130 (2003).
- [16] L. T. Baczewski, P. Pankowski and A. Wawro, “*Induced magnetism at interfaces in ultra-thin epitaxial V/Gd bilayers*” Physical Review B **74** 075417 1 – 075417 10 (2006).
- [17] Y. Huttel, G. van der Laan, T. K. Johal, N. D. Telling and P. Bencok, “*Induced V and reduced Co magnetic moments at the V/Co interface*” Physical Review B **68** 1744051 – 1744056 (2003).
- [18] T. A. Carrillo-Cázares, S. Meza-Aguilar and C. Demangeat, “*The magnetic map at the V/Co interface*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290-291** 110–112 (2005).
- [19] T. A. Carrillo-Cázares, S. Meza-Aguilar and C. Demangeat, “*From antiferromagnetic to ferromagnetic coupling for V adatoms on Co(001) substrates*” The European Physical Journal B **48** 249–254 (2005).
- [20] Jisang Hong, “*Perpendicular magnetic anisotropy of V/Co(001)*” Surface Science **600** 2323–2328 (2006).
- [21] Jisang Hong, “*Magnetic phase of ultrathin V films on FCC Co(0 0 1) and X-ray magnetic circular dichroism*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **303** 191–196 (2006).
- [22] Y. Huttel, C. Clavero, G. van der Laan, P. Bencok, T. K. Johal, J. S. Claydon, G. Armelles and A. Cebollada, “*Interface effects, magnetic, and magneto-optical properties of Al/Co/V/MgO(100) structures*” Physical Review **77** 064411 1 – 064411 12 (2008).
- [23] Y. Huttel, E. Navarro and A. Cebollada, “*Epitaxy and lattice distortion of V in MgO/V/MgO (0 0 1) heterostructures*” Journal of Crystal Growth **273** 474–480 (2005).
- [24] J. F. Calleja, Y. Huttel, M. C. Contreras, E. Navarro, B. Presa, R. Matarranz and A. Cebollada, “*Structural and magnetic properties of V/Co fcc and Co hcp/V bilayers grown on MgO(100): A comparative study*” Journal of Applied Physics **100** 053917 (2006).
- [25] M. Díaz, E. Román, G. van der Laan, P. Bailey, T. Noakes, A. Muñoz Martín and Y. Huttel, “*Layer resolved elemental composition determination at the Co/V interface in Co/V/MgO(100)*” Surface Science **602** L139–L144 (2008).
- [26] J. F. van der Veen, “*Ion Beam Crystallography of surfaces and interfaces*” Surface science Reports **5** 199 (1985).
- [27] R. M. Tromp, *Practical Surface Analysis, in: Ion and Neutron Spectroscopy*. John Wiley and Sons Ltd. New Jersey (1992).
- [28] S. Huang, L. Li, O. V. der Biest and J. Vleugels, “*Thermodynamic Assessment of the Co-V and Co-V-C System*” Journal of Alloys and Compounds **385** 114–118 (2004).
- [29] H. Okamoto, “*Co-V (Cobalt-Vanadium)*” Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27** 198 (2006).
- [30] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*. Academic Press, Boston (1978).

- [31] Y. Huttel, H. Gomez, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, E. Navarro, M. Ciria, L. Benito, J. I. Arnaudas and A. J. Kellock, “*Cobalt nanoparticles deposited and embedded in AlN: Magnetic, magneto-optical, and morphological properties*” Journal of Applied Physics **96** (3) 1666–1673 (2004).
- [32] E. Román, Y. Huttel, M. López, A. Gago, R. Climent Font, A. Muñoz Martín and A. Cebollada, “*Structure of MgO/V/MgO(001) thin films studied by the combination of X-ray photoemission and ion beam analysis techniques*” Surface science **600** 497 (2006).
- [33] Y. Huttel, J. Cerdá, J. Martínez and A. Cebollada, “*Role of volume versus defects in the electrical resistivity of lattice-distorted V(001) ultrathin films*” Physical Review B **76** 195451 (2007).
- [34] R. M. Tromp and J. F. van der Veen, “*Monte carlo simulations of shadowing/blocking experiments for surface structure analysis* ” Surface Science **133** 159–170 (1983).
- [35] J. W. M. Frenken, R. M. Tromp and J. F. van der Veen, “*Theory and simulation of high-energy ion scattering experiments for structure analysis of surfaces and interfaces*” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **17** 334–343 (1986).

**Estudio y caracterización de  
nanopartículas magnéticas de Co  
embebidas en matrices metálicas de  
Au y V**





## 4.1 Introducción

Las NPs con un tamaño inferior a 100 nm son cada vez más importantes en muchos aspectos de la actividad humana, por sus aplicaciones potenciales en la administración de fármacos selectivos [1, 2], en dispositivos magnéticos de almacenamiento de datos de alta densidad [3, 4] o en la química [5], entre otros. Por otra parte la modificación de las propiedades de las NPs, si se compara con el material correspondiente de tamaño macroscópico es un tema de estudio en la ciencia de materiales, en lo relacionado a propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas y magneto-ópticas que presentan evoluciones no lineales en función del tamaño de partícula [6].

De los tres elementos de transición ferromagnéticos a temperatura ambiente, Fe, Ni y Co, este último es el que tiene mayor constante de anisotropía magnetocristalina ( $4.8 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$  del Fe,  $-4.5 \cdot 10^3 \text{ Jm}^{-3}$  del Ni frente a  $4.1 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$  del Co). Por su estructura cristalina es un sistema atractivo para estudiarlo, por sus propiedades estructurales dependientes del tamaño, así como por sus propiedades magnéticas, electrónicas, y catalíticas [7].

Para aumentar la densidad de grabación es necesario reducir el tamaño de los granos, sin que disminuya su imanación y alta coercitividad. Esta necesidad ha dado lugar en los últimos años a que haya un especial interés por parte de la comunidad científica en el estudio de las partículas con el Co. Uno de los temas investigados ampliamente dentro de este campo ha sido la transformación alotrópica del Co y en concreto la influencia del tamaño de grano y de los métodos de fabricación en dicha transformación. El interés en este tema surge del hecho de que cuando el tamaño de partícula está por debajo de un cierto tamaño, el cobalto siempre cristaliza en la fase cubica centrada en el cuerpo (fcc). Esto es algo sorprendente, ya que la misma estructura es estable sólo por encima de los 693 K en el material en volumen. Se puede asumir que la fase de alta temperatura corresponde a un estado de no equilibrio, que se forma por el rápido enfriamiento en el proceso de condensación. De hecho, se ha establecido que la estructura fcc del Co es completamente estable como resultado del efecto intrínseco de tamaño [8].

Kitakami et.al.[9] han demostrado que la fase cristalina de la partículas de Co puede controlarse a través del tamaño de partícula ( $d$ ), ajustando la presión de gas inerte en un sistema de sputtering con magnetrón. Lo que obtuvieron fue una fase pura fcc para tamaños de  $d \leq 20$  nm, una mezcla de dos fases (fcc+hcp) para  $d \approx 30$  nm, y una fase predominante hcp para  $d \geq 40$  nm. La mayoría de las partículas poseían motivos bien definidos del cristal, que consisten de varias parejas de icosaedros para partículas puras fcc y poliedros de Wulff monocristalinos para partículas hcp. La estructura fue convertida en un monocristal durante el calentamiento por encima de 573 K (adoptando la forma ideal predicha por la construcción de Wulff), mientras que después presentó la transición de hcp→fcc a 773 K.

La influencia del tamaño de partícula sobre la fase y la estabilidad fue investigada considerando la energía libre total para varios tipos de partículas [9]. Los dos términos que contribuyen son la energía de cohesión y la energía libre de superficie. Los cálculos indicaron que el crecimiento de la fase fcc es energéticamente favorable en el rango de tamaños pequeños ( $d \leq 20$

nm) debido a la baja energía superficial. La fase hcp permanece para tamaños grandes cuando la energía libre superficial es menos significativa. Sin embargo, la pregunta que se mantiene es por qué algunas partículas favorecen estados metaestables como el icosaedro con emparejamiento múltiple o el poliedro de Wulff hcp para tamaños menores a  $d = 110$  nm. Esto pone de manifiesto la necesidad de considerar la dinámica de cada fase de la transformación y de las energías de activación asociadas [9]. Las transformaciones estructurales son importantes para las propiedades magnéticas, debido a los aumentos de coercitividad con la fracción de volumen de la fase de hcp [8].

El creciente interés por las NPs ha motivado intensas investigaciones y desarrollos relacionados con su fabricación. Se han utilizado diferentes enfoques como auto-organización en sustratos adecuados [10, 11], los métodos químicos [4, 12, 7] y, más recientemente, las fuentes de gas de agregación [13, 14]. En relación con el uso de sustratos adecuados y los métodos químicos, las fuentes de gas de agregación presentan grandes ventajas para generar NPs de forma independiente sobre las condiciones del sustrato.

La aparición de nuevas técnicas experimentales capaces de fabricar nanoestructuras de manera controlada ha llevado a adelantos importantes en la preparación y entendimiento del comportamiento de materiales granulares. En la última década el magnetismo de NPs embebidas en una matriz no-magnética ha sido un tema de interés debido a sus usos en catálisis química y en grabación magnética [15]. Los resultados experimentales y teóricos muestran que hay muchos factores que influyen el comportamiento magnético de éstos sistemas, como la distribución de tamaños de agregados, tamaño medio y forma de los agregados y la anisotropía magnética de los agregados individuales. También, el papel de las interacciones magnéticas dentro de un arreglo cristalino, es un tema de interés.

Este capítulo está relacionado con el estudio de NPs de Co embebidas en matrices no magnéticas. En primer lugar, nos interesa estudiar la influencia de las matrices de Au y V en las propiedades magnéticas globales. En segundo lugar, nos interesa estudiar el efecto de la densidad de NPs de Co de diámetro  $\sim 10$  nm ligeramente superior al límite superparamagnético ( $\sim 9$  nm) en cada una de las matrices. En la sección 4.2 se dan los detalles de la fabricación de estos sistemas para pasar luego a la sección 4.3.1 donde presentamos un estudio sobre las características morfológicas por AFM, y en la sección 4.3.2 la caracterización estructural de los agregados por TEM. En la sección 4.3.3 se presentan los resultados de la caracterización magnética por SQUID y se discute la influencia de las matrices de Au y V en las propiedades magnéticas y la influencia de la densidad de NPs de Co<sup>1</sup>. Esta densidad de NPs representa el porcentaje de recubrimiento medido en la superficie de la muestra y se relaciona con el porcentaje de ocupación que consideramos en las matrices.

---

<sup>1</sup>experimentalmente se controla por el tiempo de depósito de Co que para nuestro caso varía de 150 s a 900 s

Tabla 4.1: sistemas fabricados y parámetros de crecimiento con la fuente de agregados (ICS)

Sistemas	Parámetros de depósito con fuente de agregados (ICS)			
	L (cm)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	P ( W)	t (s)
CoSi	100	100	$50 \pm 2$	150-900
AuCoAu	100	100	$50 \pm 2$	150-900
AuVCoVAu	100	100	$50 \pm 2$	150-900

## 4.2 Detalles Experimentales

Como se mencionó en la sección 2.2.3, las muestras se crecieron combinando el uso de una fuente de agregados de iones (ICS) y un sistema de ultra alto vacío (UHV) con una presión base de  $10^{-9}$  mbar equipado con una fuente de *sputtering* con magnetrón como se mostró en la figura 2.5. Para crecer las NPs se usó un blanco de Co de 3 mm de espesor que fue sputtereadado bajo un flujo de Ar de 100 sccm (standard cubic centimeter per minute); durante el depósito la presión medida en la zona de agregación es del orden de  $10^{-3}$  mbar y en la parte del sistema de UHV de  $10^{-5}$  mbar. La potencia utilizada fue de 50 W. Las películas delgadas (matrices) de Au y V se depositaron aplicando una potencia al magnetrón de 20 W, con ritmos de depósito de  $0.2 \text{ Å} \cdot \text{s}^{-1}$  para el V y  $2 \text{ Å} \cdot \text{s}^{-1}$  para el Au. La presión base en la campana de UHV es del orden de  $10^{-9}$  mbar y la presión de Ar durante el proceso de depósito en el rango de  $10^{-3}$  mbar. La estructura de las muestras fabricadas se muestran en la figura 4.1 y se resumen en la tabla 4.1, en todos los casos el parámetro que cambia es la densidad de NPs de Co desde bajos contenidos (1.5 %) hasta altos contenidos (75 %). En todos los casos los depósitos se hicieron sobre sustratos de Si(100) ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) mantenidos a TA, excepto para las muestras que se utilizaron para TEM y que se depositaron sobre rejillas de TEM, recubiertas con una película de carbono.

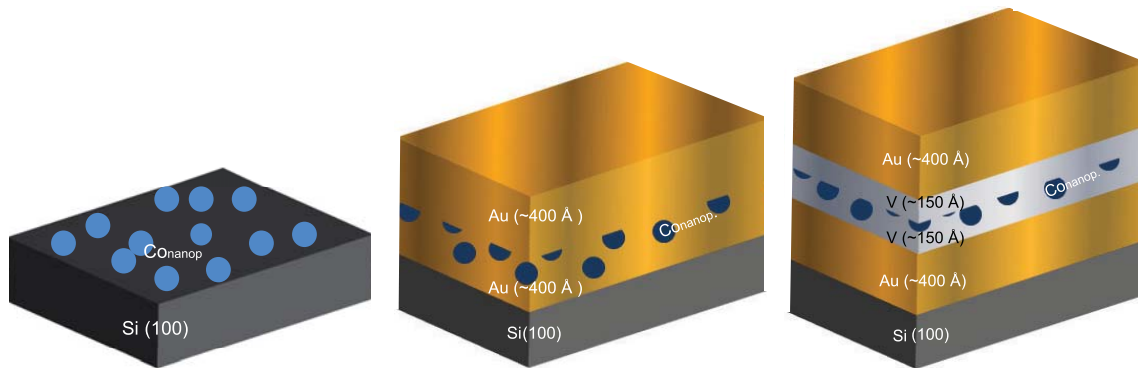


Figura 4.1: esquema de las muestras fabricadas de NPs de Co embebidas en matrices metálicas de Au y V.

De la tabla 4.1 se ve que hay tres tipos de muestras: primero, aquellas donde los agregados son depositados sobre sustratos de Si con la finalidad de tener muestras de calibración o de referencia previa al depósito de los agregados que van a estar inmersos en las matrices de Au

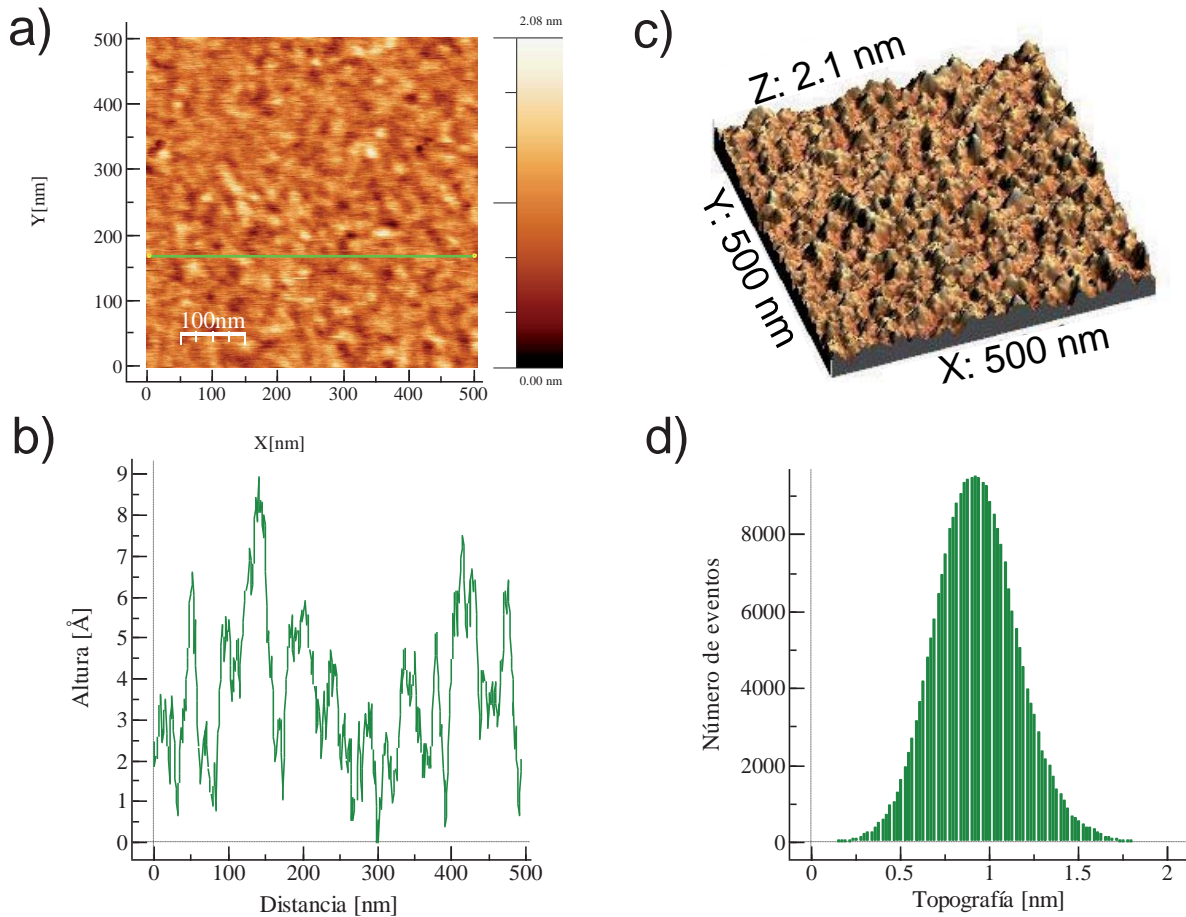


Figura 4.2: imagen AFM de área barrida  $500 \text{ nm}^2$  del sustrato de Si (a) y (c) con su respectivo perfil de alturas (b) e histograma de rugosidad (d), que da muestra de la planicidad del sustrato.

y V; segundo, muestras donde los agregados de Co que están embebidos en matriz de V de (15 nm) y en tercer lugar, muestras en las que los agregados están embebidos en una matriz de Au (40 nm). Para el caso de la matriz de V el sistema tiene un “buffer” de Au y un “capping” de Au de 40 nm, para evitar la posterior oxidación.

La densidad de recubrimiento (porcentaje de recubrimiento) de Co fue controlado a través del tiempo de depósito que fue entre 2 min y 15 min. La densidad de NPs de Co se determinó a partir del número de eventos promedio extraído de una serie de imágenes de AFM de las muestras de la serie Co/Si(100) referidas más adelante en la tabla 4.2 y 4.3. Estas imágenes corresponden a barridos generalmente del mismo tamaño (área barrida  $1 \mu\text{m}^2$ ) en diferentes zonas de la muestra de referencia (sustrato de  $25 \text{ mm}^2$ ).

Para cada una de estas imágenes se realizó el tratamiento y análisis usando una combinación del software WSxM e ImageJ de Nanotec y de National Center for Biotechnology Information.

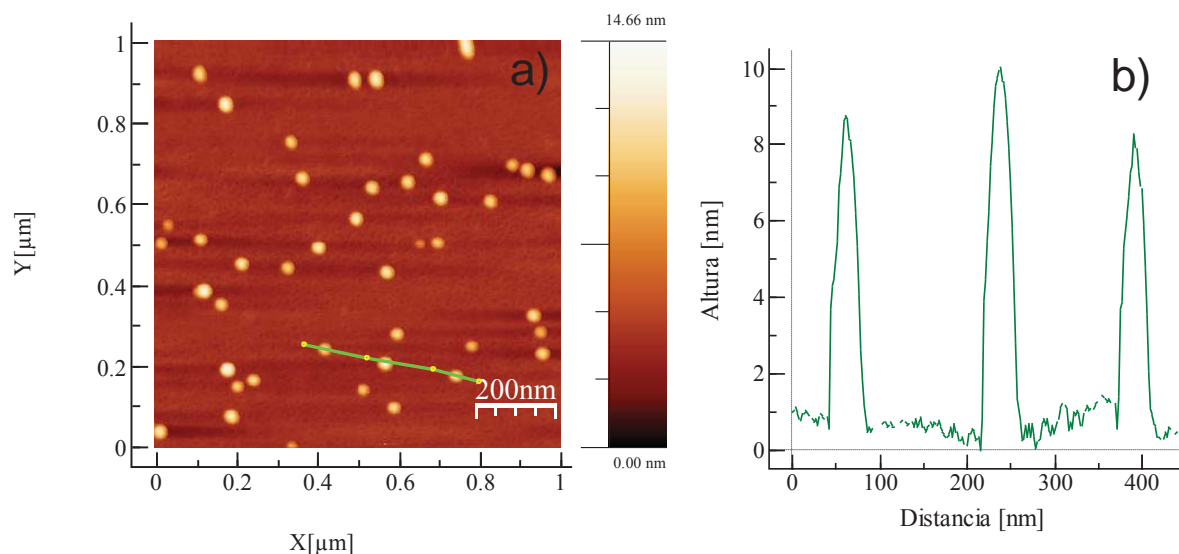


Figura 4.3: a) imagen AFM de  $1 \mu\text{m}^2$ , el recubrimiento superficial de NPs de Co corresponde a 1.3 % y b) perfil de alturas, se observa que su altura esta en torno a 10 nm.

## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Caracterización morfológica con Microscopía de Fuerzas Atómicas

**NPs de Co depositados sobre Si.** Antes de embeber las NPs de Co en las respectivas matrices, se estudió mediante AFM su morfología y la respectiva topografía del sustrato y de las matrices. Las medidas de AFM muestran que la superficie del Si(100) es muy plana como se observa en la figura 4.2a, b y c. La rugosidad es  $\sim 0.6$  nm en 500 nm de distancia. La rugosidad media del sustrato (figuras 4.2d) es de 0.23 nm y la altura media de 0.95 nm. Estos valores confirman que el sustrato tiene una rugosidad que es un orden de magnitud menor que el tamaño de las NPs que deseamos medir. Con el fin de calibrar los parámetros de crecimiento, se exploró la morfología de las NPs.

La figura 4.3 es una imagen de AFM de los agregados de Co depositados sobre Si(100). Las NPs en la imagen de la izquierda aparecen como partículas aisladas, que son depositadas al azar sobre la superficie del Si. Aunque el microscopio AFM no es adecuado para la determinación del diámetro de las NPs, sí resulta adecuado para la determinación de la altura y la densidad de NPs.

**Distribución de tamaños de nanopartículas y recubrimiento superficial.** La homogeneidad de los depósitos se verificó mediante la medida de varias imágenes de AFM en diferentes zonas de las muestras. Dado que en nuestro caso la posición de las NPs, en principio, no esta influenciada por el sustrato, la coalescencia de las partículas que se pueden observar en algunos puntos en la figura 4.4a está regulada únicamente por la estadística. Para el recubrimiento de partículas elegido aquí (33%), se observa que la mayoría de las NPs no están en

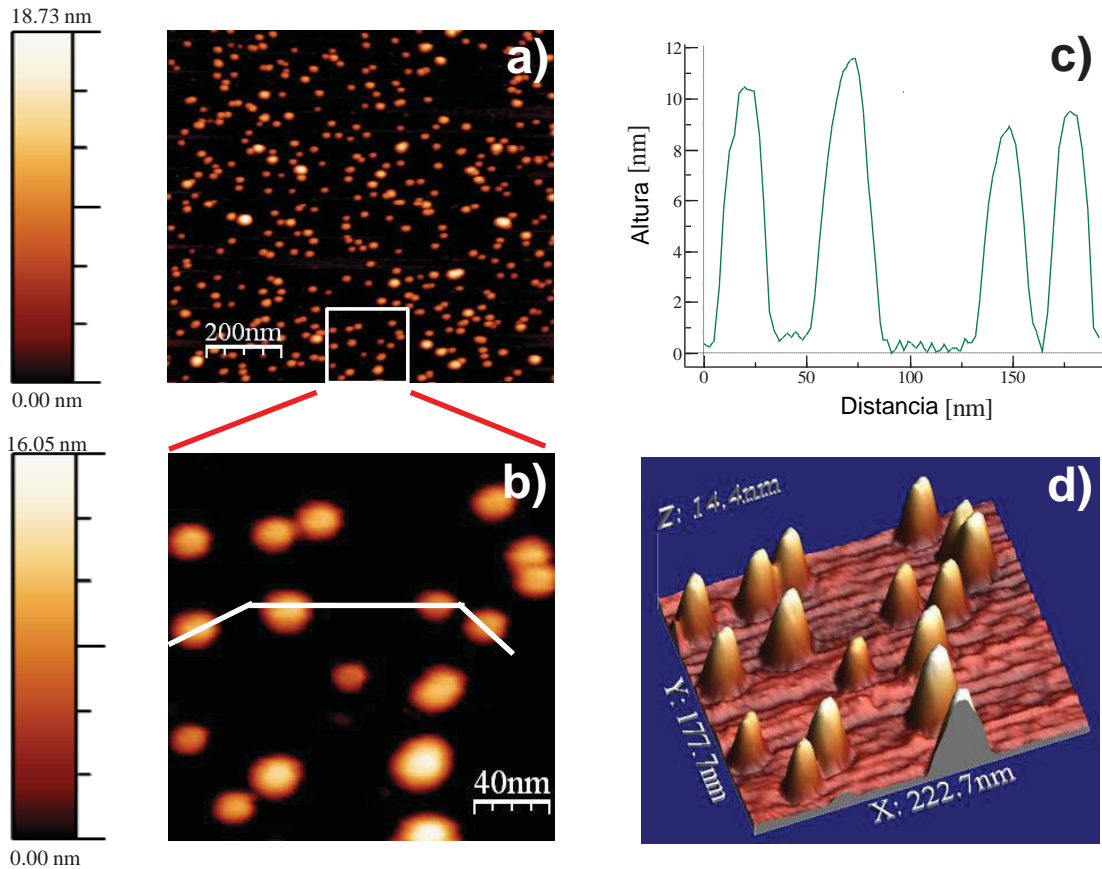


Figura 4.4: a) imagen de NPs de Co depositadas sobre Si(100) en un área barrida de  $1 \mu\text{m}^2$ . b) Imagen AFM de  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  AFM obtenida después de una ampliación de un área seleccionada de la imagen a). c) Perfiles de altura de las NPs obtenidos de la línea marcada en la figura b). d) Imagen 3D correspondiente a la figura b).

contacto con otras partículas. Esto se observa mejor en el área ampliada presentada en la figura 4.4b. Con este recubrimiento, se espera que la mayoría de las NPs se comporten como entidades individuales. En la figura 4.4c se ilustra el perfil de altura de las partículas y que corresponde al trazo marcado en la imagen de la figura 4.4b y en la figura 4.4d la imagen en 3D de la misma. Para obtener la distribución de tamaños a partir de las medidas de esta misma muestra, se tomaron cinco imágenes de AFM similares a las presentadas en la figura 4.4 resultados del barrido en diferentes zonas de la muestra, con el fin de tener mejor estadística. La función de análisis de partículas del software ImageJ y WSXM se aplicó para detectar automáticamente las partículas de una imagen y determinar sus dimensiones (altura y diámetro). El recubrimiento del sustrato se determinó para cada imagen con otra opción del software que proporciona el porcentaje de recubrimiento en la superficie por encima de un determinado nivel de referencia. Mediante la elección adecuada de este nivel a fin de incluir los agregados a partir de determinado tamaño se puede determinar la superficie recubierta. En resumen, el procedimiento de adquisición de datos fue el siguiente: en primer lugar, se filtra el fondo de una imagen (figura



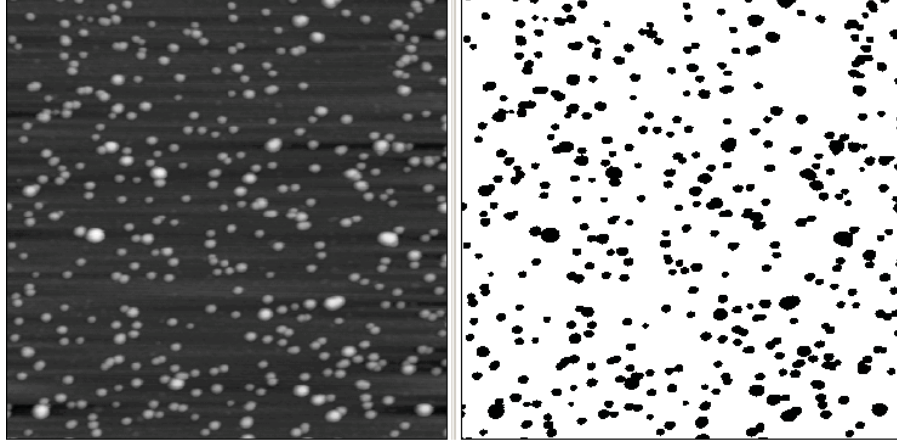


Figura 4.5: panel izquierdo: imagen AFM mostrada en la figura 4.4. Panel derecho: imagen inversa tratada con el software ImageJ.

4.5); después se selecciona un valor umbral y todos los puntos por debajo de este umbral no se consideran. La altura del umbral se mide en relación al pico central en la distribución de las alturas, que en este caso corresponde al nivel del sustrato. Además no se han tenido en cuenta en la determinación del recubrimiento los eventos ubicados en los límites de las imágenes. Los agregados que se encuentran adyacentes entre sí son considerados por el programa como una partícula, incluso si comparten un solo píxel. Una opción es excluirlas del análisis, ya que estamos interesados en el tamaño de los agregados individuales, y no de las islas. Esto se puede hacer por la eliminación manual de los agregados de la imagen o recurrir a otra opción del programa que es contar una a una cada partícula seleccionada por el usuario. En nuestro caso, cuando tenemos elevados recubrimientos de la superficie aplicamos este método.

En un barrido de  $1 \mu\text{m}^2$  y con una resolución de 512 por 512 puntos, el tamaño de un píxel es de aproximadamente 2 nm. Cada imagen de este caso contenía en promedio 500 eventos y su diámetro promedio fue de 40 nm, frente a una altura promedio de 11 nm. Para las agrupaciones esféricas se esperaría que la altura y el diámetro sean aproximadamente iguales. Sin embargo, las dimensiones laterales de objetos pequeños están sobrestimadas por el AFM, debido a la convolución del radio de la punta con los objetos medidos. Por lo tanto, la altura medida de una partícula, da una indicación más precisa de su tamaño real. En la figura 4.6 se presenta el histograma de alturas.

El ajuste se ha realizado asumiendo una distribución de Galton o distribución lognormal [16],

$$f(h)dh = (1/\sigma h \sqrt{2\pi}) \exp[-[\ln(h) - \mu]^2/2\sigma^2]dh, \quad (4.1)$$

donde  $\mu$  y  $\sigma$  son la desviación media y desviación estándar, respectivamente. La altura media,  $h_{\text{prom}}$ , de la distribución viene dada por  $h_{\text{prom}} = e^{\mu}$  y la desviación estándar de la distribución

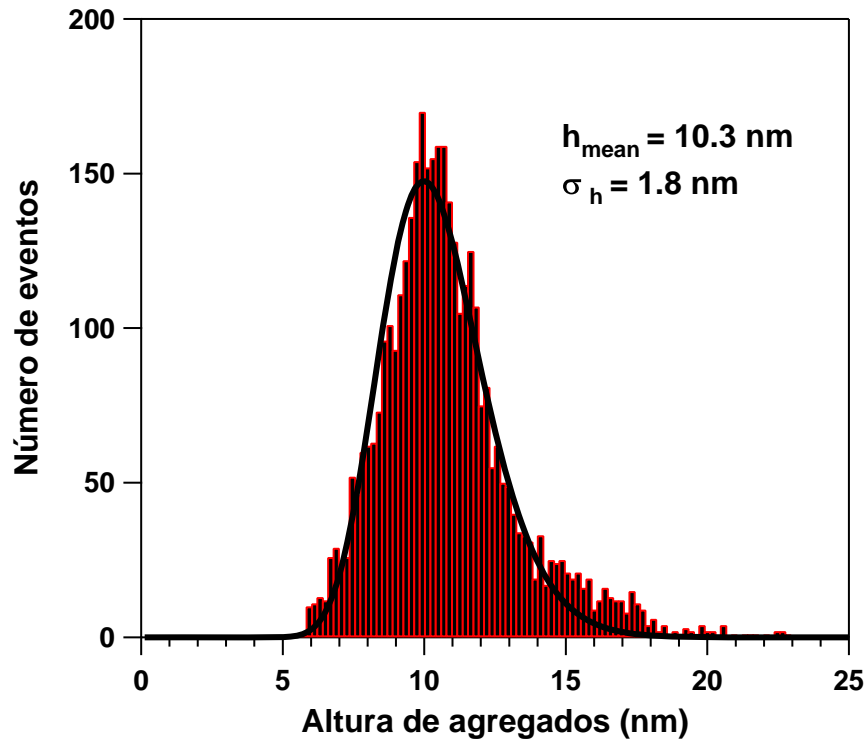


Figura 4.6: histograma del número de partículas en función de la altura de las mismas obtenido del análisis de varias imágenes AFM. El ajuste del histograma se ha realizado asumiendo una distribución log-normal. La altura media de las NPs resultante es de 10.3 nm con  $\sigma_h = 1.8$  nm.

$\sigma_h$  por:

$$\sigma_h = [\exp(\mu + \sigma^2/2)] * [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2}. \quad (4.2)$$

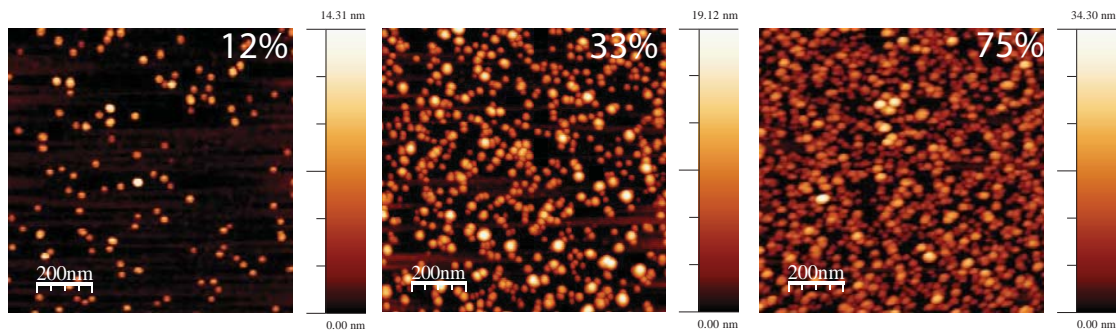


Figura 4.7: diferentes recubrimientos de NPs de Co, corresponden a: a) 18 % b) 38 % c) 75 %.

Las desviaciones media y estándar obtenidas del ajuste fueron 2.33 y 0.17, respectivamente y que corresponde a  $h_{\text{mean}} = 10.3$  nm y una desviación estándar  $\sigma_h = 1.8$  nm. Debe tenerse en cuenta la cantidad limitada de “grandes” NPs (es decir, con un diámetro  $\geq 18$  nm) cuyas propiedades magnéticas podrían ser muy distintas de las más “pequeñas” partículas y que podrían “influir” en las propiedades magnéticas. Los resultados de recubrimiento obtenidos de las imágenes de AFM para cada una de las muestras se muestran en la tabla 4.2 y 4.3. Un



Tabla 4.2: porcentajes de recubrimientos para la matriz de Au

Muestras de refer. matriz de Au	Resultados obtenidos por AFM	
	No. de Eventos $\times \mu^2$	Recubrimiento (%)
CoSi_A	181	$12.0 \pm 2.5$
CoSi_B	261	$17.2 \pm 4.6$
CoSi_C	277	$18.3 \pm 6.1$
CoSi_D	372	$24.6 \pm 2.8$
CoSi_E	497	$33.0 \pm 5.4$
CoSi_F	577	$38.1 \pm 2.0$
CoSi_G	1078	$71.2 \pm 1.4$
CoSi_H	1134	$75.0 \pm 2.8$

Tabla 4.3: porcentajes de Recubrimientos para la matriz de V

Muestras de refer. matriz de V	Resultados obtenidos por AFM	
	No. de Eventos $\times \mu^2$	Recubrimiento (%)
CoSi_A	181	$12.0 \pm 2.5$
CoSi_B	305	$20.0 \pm 7.2$
CoSi_C	372	$24.6 \pm 2.8$
CoSi_D	497	$33.0 \pm 5.4$
CoSi_E	577	$38.1 \pm 1.0$
CoSi_F	763	$50.4 \pm 2.0$
CoSi_G	1078	$71.2 \pm 1.4$
CoSi_H	1134	$75.0 \pm 2.8$

ejemplo de como cambia el recubrimiento, se muestra en las imágenes de AFM de la figura 4.7 correspondientes a la tabla 4.3.

Hasta aquí, hemos estudiado la morfología y el tamaño de las NPs de Co depositadas sobre sustratos de Si(100), ahora presentamos la morfología de la superficie del Au y del V, además de la morfología de las NPs depositadas sobre estas películas delgadas. En la figura 4.8 se muestra la morfología que presenta el Au al ser depositado sobre el Si en las condiciones mencionadas en la sección experimental. Se observa que el Au crece en forma de granos con un tamaño medio de 40 nm ( figura 4.8a, b y c). La rugosidad es de 14.9 nm con una altura promedio de 47.9 nm (figura 4.8d). El espesor de Au depositado garantiza que las NPs no se van a oxidar al contacto con el oxígeno de la atmósfera o por contacto con el sustrato. Así mismo, en la figura 4.9 se puede ver como es el crecimiento de las NPs de Co sobre la película de Au, en este caso el recubrimiento corresponde a un porcentaje de 33 %. Como se ve en la figura 4.9a y b las partículas de Co no se distinguen bien del Au, aunque el espesor del Au corresponde a 40 nm, se considera que las alturas correspondientes a 10 nm son NPs de Co (figura 4.9c). Según la topografía la rugosidad es de 5.0 nm y la altura promedio es de 16.9 nm (figura 4.9d).

En la figura 4.10 se puede observar la morfología del depósito de V sobre la capa de Au/Si(100). Las características principales que se observan es que se trata de un crecimen-

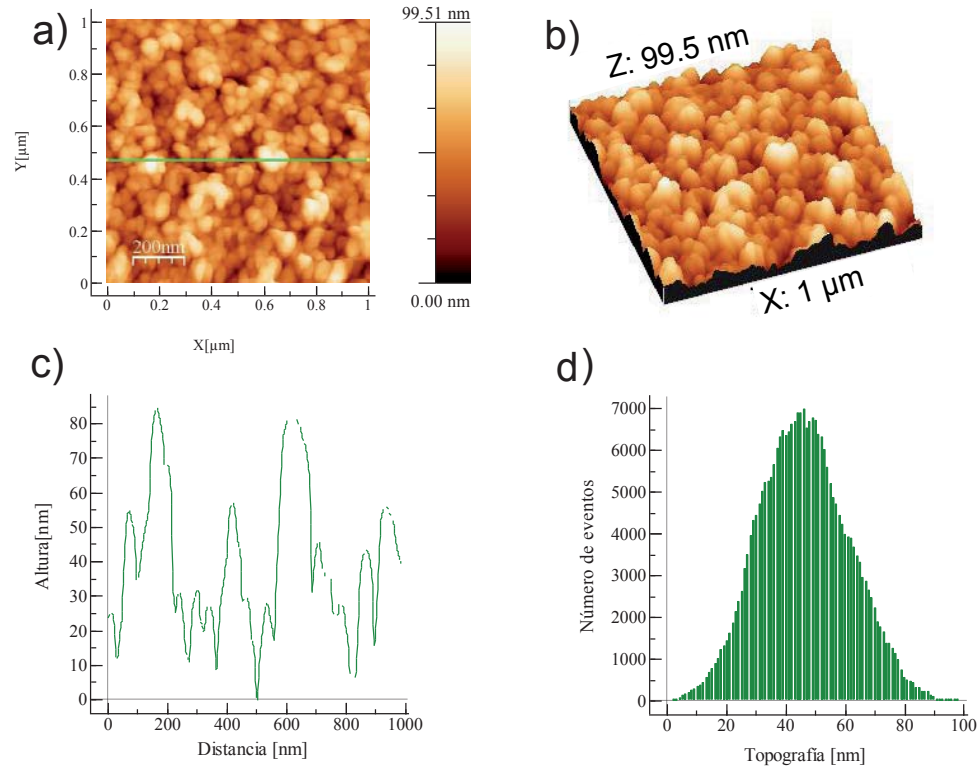


Figura 4.8: imagen AFM (a) y (b) de la película de Au(80 nm)/Si(100), con su respectivo perfil de alturas (c) e histograma de rugosidad (d).

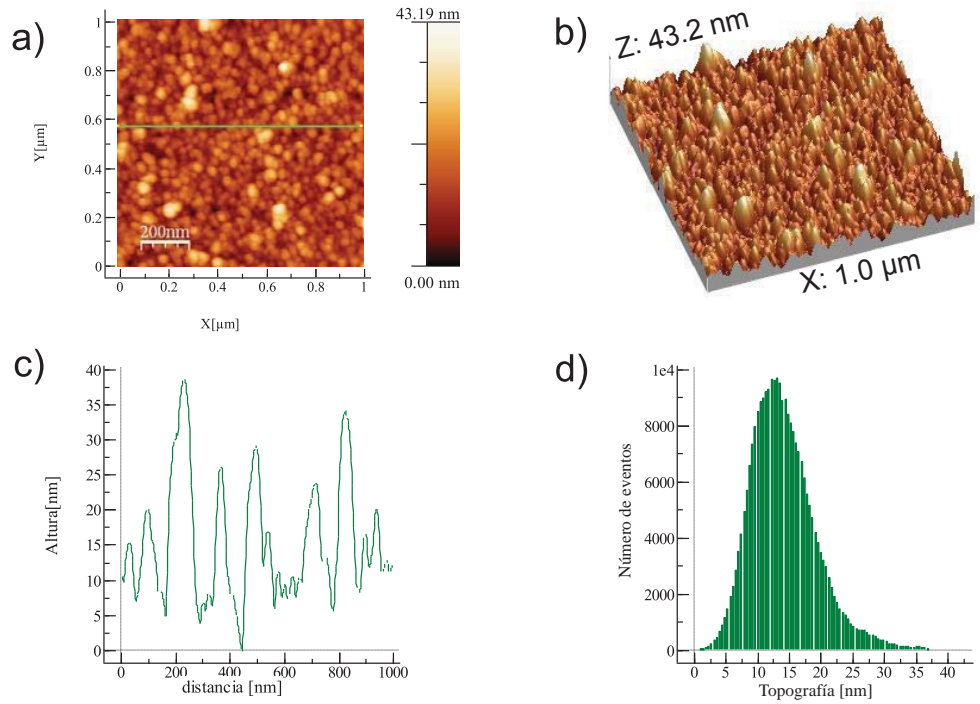


Figura 4.9: imágenes AFM de NPs de Co depositadas sobre una película de Au(40 nm)/Si(100) (a) y (b) y el perfil de alturas correspondiente (c) y su histograma de rugosidad (d).

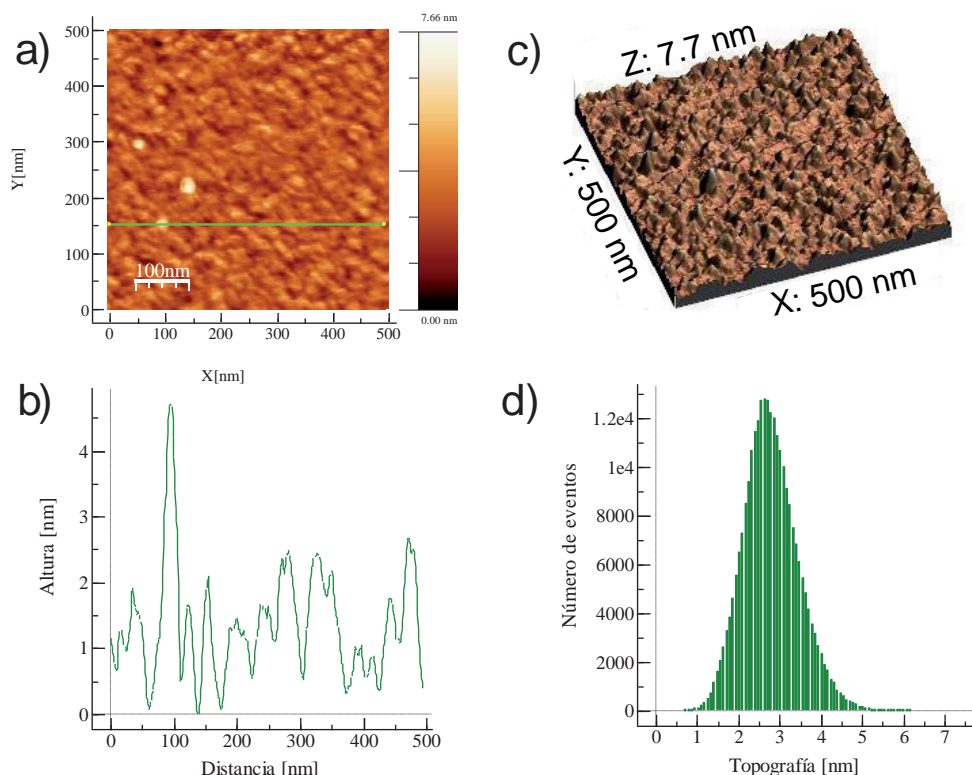


Figura 4.10: imagen AFM de la película de V de espesor 15 nm depositada sobre Au(40 nm)/Si(100) (a) y (b) con su respectivo perfil de alturas (c) y su histograma de rugosidad (d).

to bastante plano, lo cual se confirma con el valor promedio de la rugosidad y el factor rms, que para este caso son de 2.88 nm y 0.68 nm respectivamente.

Por último, se caracterizan las NPs de Co depositadas sobre la capa delgada de V(15 nm)/Au(40 nm)/Si(100). En la figura 4.11 lo que observamos es que las NPs se distinguen perfectamente de la superficie del V, aquí el histograma indica un valor medio de rugosidad de 5.31 nm y un rms de 1.84 nm.

**Distribución de distancias entre nanopartículas.** Como se espera que las propiedades magnéticas dependan también de la distancia entre partículas, se realizó el análisis estadístico de las distancias a partir de imágenes de AFM de las NPs de Co depositadas sobre sustratos de Si(100) según las tablas 4.2 y 4.3. No consideramos las imágenes TEM porque la película de carbono sobre las rejillas de TEM en que se depositan las NPs no es plana, lo que podría inducir a una falsa interpretación. Tomando diferentes imágenes de AFM para cada porcentaje de recubrimiento se determinó la distancia a primeros, segundos y terceros vecinos. Este cálculo parte de una hipótesis previa: se supone que las N nanopartículas observadas presentan una geometría esférica de diámetro 10.3 nm. Se asumió que el diámetro de las partículas es igual a la altura de la partícula lo cual se confirmó con los resultados de TEM. Las distancias se tomaron de borde a borde de las partículas y no desde centro a centro de partículas.

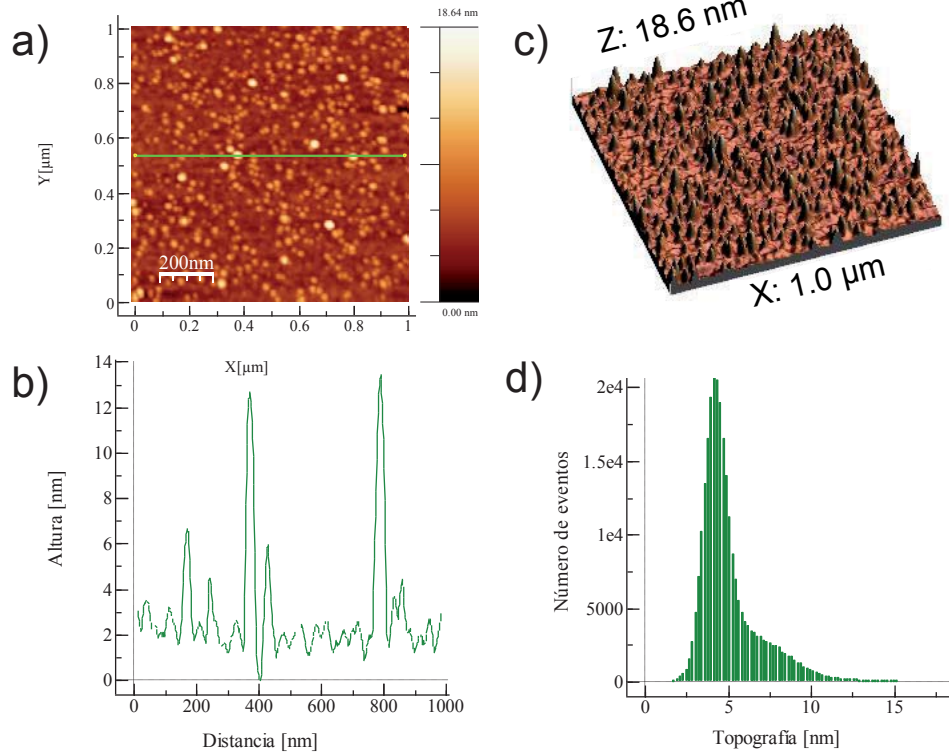


Figura 4.11: imágenes (a) y (b) AFM de NPs de Co depositadas sobre la película de V(15 nm)/Au(40 nm)/Si(100) con su respectivo perfil de alturas (c) e histograma de rugosidad (d).

Usando el programa ImageJ, se pueden obtener las coordenadas de cada NP en píxeles y se pueden convertir a unidades de longitud (nm). De este modo, se determinan histogramas para las distancias a primeros, segundos y terceros vecinos. La distancia promedio de cada histograma se calculó por medio del ajuste de una distribución Galton, ya descrita anteriormente. De los histogramas obtenidos y que no se muestran aquí se obtienen las distancias medias entre los primeros, segundos y terceros vecinos de: 21,4 nm con  $\sigma_D = 4.1$  nm, 38 nm  $\sigma_D = 3.7$  nm y 50,5 nm  $\sigma_D = 3.2$  nm respectivamente. Estos resultados muestran que la mayoría de las partículas están por lo menos a 20 nm de distancia de su primer vecino. El promedio de las distancias a primeros, segundos y terceros vecinos es una estimación de la distancia inter-partícula para cada porcentaje de recubrimiento. La evolución de la distancia con el porcentaje de ocupación es intuitiva: cuanto mayor sea el porcentaje, menor es la distancia promedio.

La representación de la distancia tanto para los primeros, segundos y terceros vecinos en función del porcentaje de recubrimiento de NPs de Co se muestra en la figura 4.12. Se observa que el comportamiento tanto para los segundos y terceros vecinos es monótono, pero en el caso de primeros vecinos aparece una zona plana (*plateau*) en torno al porcentaje de recubrimiento 20 %. Como se verá más adelante este es un punto de inflexión donde las propiedades magnéticas cambian.

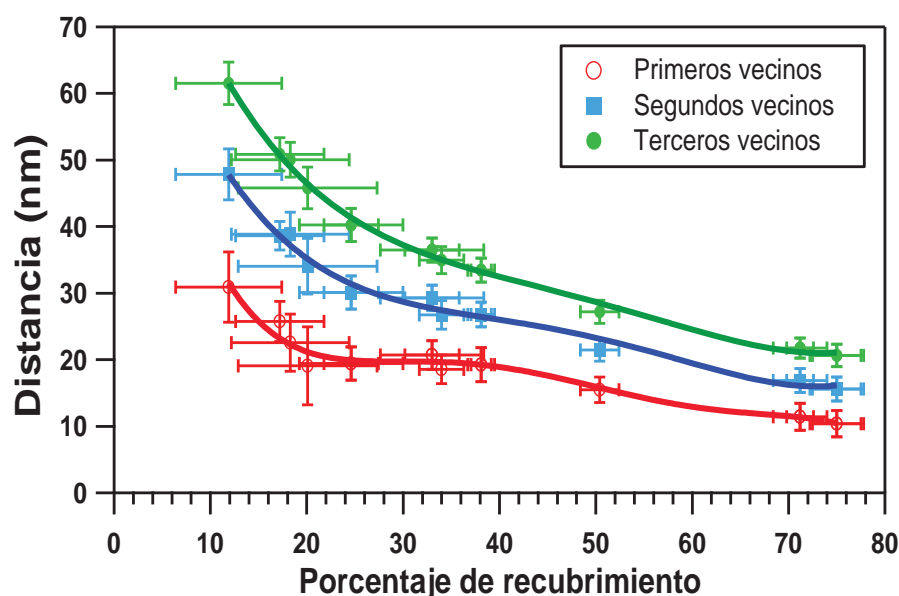


Figura 4.12: distancias a primeros, segundos y terceros vecinos en función del porcentaje de recubrimiento de NPs de Co.

#### 4.3.2 Caracterización estructural por Microscopía Electrónica de Transmisión

Como ya mencionamos la técnica de AFM no es ideal para la determinación del diámetro de las NPs. Hemos investigado el diámetro de las partículas por TEM que es una técnica muy precisa para la determinación del tamaño de las partículas en el plano de la muestra. Los agregados fueron depositados directamente en una rejilla de TEM antes del análisis en el microscopio y que permite el análisis químico mediante espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX del inglés energy-dispersive X-ray spectroscopy) con una resolución espacial que en la actualidad no puede alcanzarse por ningún instrumento que no sea un cañón de campo de emisión TEM. Se hicieron barridos de un área grande para ilustrar la relativa homogeneidad en la distribución y el tamaño como se ve en la figura 4.13.

Las características que presentan las imágenes se parecen en gran medida a las que se observaron en el caso de las NPs medidas por AFM. Ambos tipos de NPs individuales y agregados están presentes con una distribución al azar sobre la superficie. En la figura 4.13 de la izquierda se observa que, mientras que la forma de las NPs parece esférica en las imágenes de AFM, en las imágenes TEM algunas partículas presentan una forma hexagonal. La forma hexagonal observada aquí es probablemente resultado de una estructura icosaédrica, como en el caso de pequeñas partículas (4-6 nm) de Co fcc [17, 9, 18, 19]. Un icosaedro se compone de veinte tetraedros, que comparten un punto común en el centro, y está limitado por veinte caras con forma triangular [19] como se ve en la figura 4.14. Se pueden identificar fácilmente cuando los grupos se ven desde uno de los tres principales ejes de simetría.

Con el estudio realizado hasta aquí aún no hemos resuelto la estructura interna de los agregados. Este es un tema de estudio que será parte de una tesis en curso. Sin embargo, en la



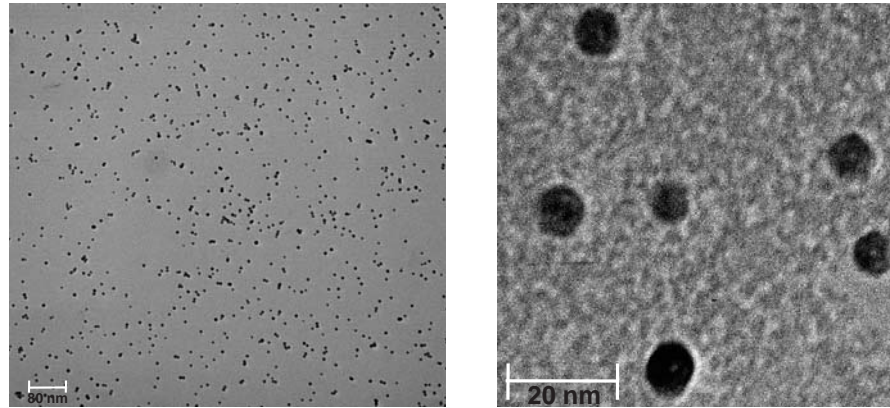


Figura 4.13: panel izquierdo: imagen TEM de NPs de Co depositadas sobre una rejilla de TEM correspondientes a un tiempo de evaporación de 4 minutos (tamaño 995 nm×910 nm, magnificación: 80000). Panel derecho: imagen TEM de otra área de la misma muestra (tamaño 83 nm × 80 nm, magnificación: 300000) de NPs de Co depositadas sobre el sustrato de Si y el perfil correspondiente que indica la altura de las NPs.

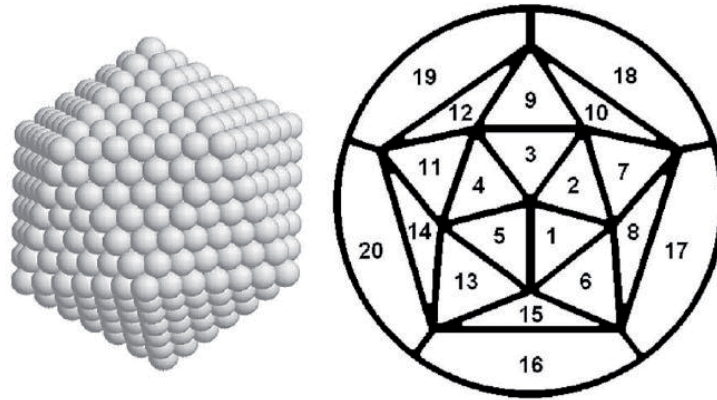


Figura 4.14: Modelo de la estructura icosaédrica de agregados (izquierda) y secuencia de los veinte tetraedros que lo conforman (derecha)[19].

figura 4.15 se muestra un ejemplo, en el que se observa el carácter policristalino de un agregado.

La distribución de diámetro presentada en la figura 4.16 se ha ajustado con una distribución Lognormal como en el caso de la distribución de alturas obtenida de las imágenes AFM. El diámetro promedio resultante es  $d_{\text{mean}} = 9.6 \text{ nm}$  y la desviación estándar es  $\sigma_{\text{mean}} = 2.0 \text{ nm}$ . La comparación de la altura media obtenida por AFM y el diámetro medio obtenido por TEM, están dentro de los intervalos de la incertidumbre experimental,  $d_{\text{mean}} \approx h_{\text{mean}}$ . Este resultado muestra claramente que las NPs tienen la misma dimensión dentro y fuera del plano de la superficie donde se depositan. Esto también revela que la energía cinética de las NPs, cuando llegan a la superficie, es lo suficientemente baja como para permitir lo que se llama un “aterrizaje suave”, que garantiza la no deformación de las NPs que colisionan con la superficie.

Por otra parte, la oxidación de los agregados de Co es un fenómeno importante que afecta sus propiedades tanto de estructura como de la magnetización. La oxidación espontánea de

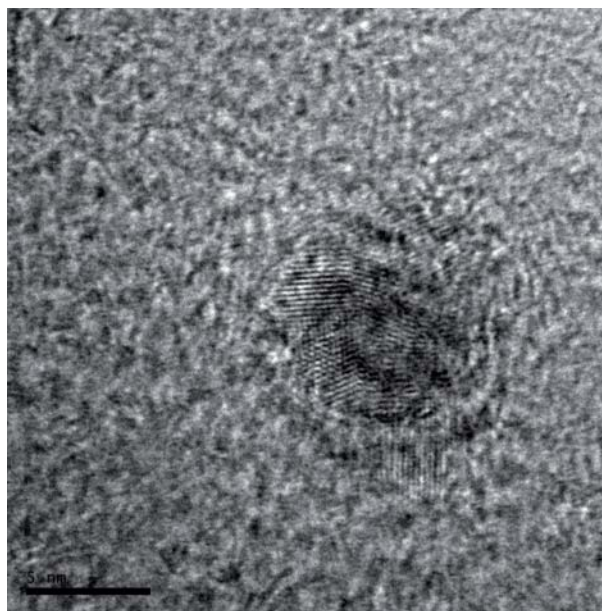


Figura 4.15: imagen TEM de una NP de Co depositada sobre una rejilla de TEM, se aprecia su textura policristalina (tamaño de imagen: 24.8 nm  $\times$  24.8 nm) .

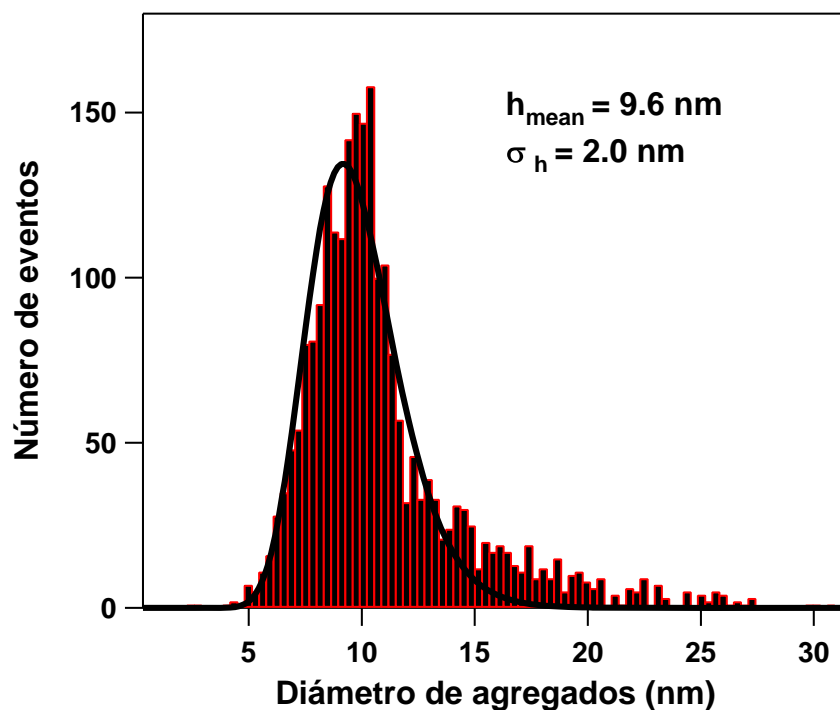


Figura 4.16: histograma del número de partículas en función del diámetro de partículas obtenido del análisis de varias imágenes de TEM, el ajuste se ha realizado asumiendo una distribución log-normal.

agregados sin ser protegidos la ha reportado Morel et al. [19], mientras que Sato et al.[8] encontraron que el Co puro sí se mantiene estable en situaciones de exposición a la atmósfera. Los agregados más pequeños ( $\sim 2$  nm) pueden transformarse completamente en óxido de cobalto,



perdiendo su estructura original, mientras que agregados más grandes ( $d \approx 6$  nm o más) pueden formar una corteza fina de óxido alrededor del núcleo metálico [19]. Se ha sugerido que la capa superficial de óxido puede proteger las NPs de más oxidación [20]. Algunas veces la capa de óxido se observa directamente en imágenes de TEM de alta resolución, ya que la fase de óxido cristalina tiene una distancia interplanar más grande que el resto del agregado como en el caso de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [19].

### 4.3.3 Caracterización magnética: SQUID

Como ya se ha mencionó, uno de los objetivos principales de ese capítulo es estudiar la influencia de las matrices metálicas de Au y V en las propiedades magnéticas, al igual que el efecto de la densidad de recubrimiento de NPs de Co en cada sistema. A manera de comentario parecen sistemas simples, pero en la práctica no lo son. Si miramos en detalle, lo que se pretende es extraer la señal ferromagnética de unas pocas NPs de Co de tamaño  $\sim 10$  nm ligeramente superiores al límite superparamagnético ( $\sim 9$  nm) rodeadas de una cantidad de material metálico. Está claro que esta señal ferromagnética debe estar influenciada por varios factores como por ejemplo:

- El tamaño de las NPs de Co; como ya se estudio en la sección anterior, tenemos una distribución de tamaños, donde hay NPs que tiene tamaños dentro del régimen SP y otras que pueden coalescer dando lugar a agregados más grandes.
- El efecto de la matriz; en el caso del sistema con V, tenemos una matriz paramagnética, para el caso del Au, una matriz diamagnética, donde cada una está interaccionando con las NPs de Co. En el caso de la matriz de V, también hay que tener en cuenta el comportamiento superconductor del V, cuando se realizan medidas por debajo de su  $T_c$  (5.4 K) para bajos recubrimientos.
- Efecto del sustrato; como ya se ha dicho trabajamos sobre sustratos de Si, por lo tanto se tiene la contribución de la señal diamagnética de este.
- Efecto de la concentración de NPs, estas pueden estar aisladas y presentar un comportamiento individual o coalescer y tener un comportamiento colectivo.

Para evitar en lo posible la influencia de otros parámetros y reducir al máximo la influencia de otras variables externas durante el proceso de fabricación o durante el proceso de caracterización, fue necesario establecer un protocolo para la fabricación de las muestras y un protocolo para las medidas en SQUID. La descripción del fundamento de esta técnica junto con los pasos para las medidas respectivas se describió en el capítulo 2. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los dos sistemas mencionados.

**Efectos de matriz y de recubrimiento de NPs de Co.** En esta sección el estudio se enfoca en la determinación de las propiedades magnéticas de NPs de Co de tamaño 10 nm

(ligeramente superior al límite superparamagnético). Se han caracterizado dos series distintas de muestras. La primera serie consiste en NPs de Co embebidas en una matriz de V con diferentes porcentajes de ocupación de NPs de Co. La segunda serie está formada por NPs de Co crecidas en las mismas condiciones que las anteriores, pero inmersas en una matriz de Au. Los dos sistemas se fabricaron con el fin de estudiar el efecto de la matriz y de la concentración de NPs de Co, sin embargo, sabemos que el oro es inerte e interacciona poco con las NPs de Co, por lo que será nuestro sistema de referencia, para compararlo con el sistema donde las NPs están embebidas en la matriz de V.

Se han hecho estudios de magnetización ( $M$ ) frente a temperatura ( $T$ ), manteniendo constante el campo aplicado ( $H$ ), y medidas de  $M$  frente a  $H$ , a 1.8 K (por debajo de la temperatura crítica del V que es de 5.4 K por ser un superconductor tipo II), 10 K y 300 K. Todas las medidas se han llevado a cabo en el magnetómetro con sonda SQUID descrito en el capítulo 2. El campo ha sido aplicado en la dirección paralela al plano de la muestra (in-plane), aunque también se han realizado aplicando el campo en dirección perpendicular al plano de la muestra (out-plane) para investigar la posible presencia de anisotropía de forma.

Antes de empezar con la discusión, en la figura 4.17 se muestra un ejemplo de las medidas de la magnetización frente al campo aplicado de algunas muestras del sistema con V. Los datos aquí mostrados no están normalizados. Se puede observar que cuando el ciclo está saturado existe una pendiente negativa de la magnetización. Esto es debido a que las muestras han sido crecidas sobre Si, que presenta un comportamiento diamagnético. Por tanto, el primer paso para poder estudiar la señal procedente de las NPs, es extraer la señal que proviene del material ferromagnético, sustrayendo la señal diamagnética del sustrato de silicio. Al tratarse este de un material diamagnético, su respuesta al campo magnético como se mostró en la figura 4.17 es  $M = \chi B$ , donde la susceptibilidad,  $\chi$ , es una constante con valor negativo. El valor absoluto de la magnetización debida al silicio dependerá únicamente del volumen del sustrato. Así, caracterizando un único sustrato es posible sustraer la señal debida al Si en cada muestra. Este es el procedimiento que se siguió para las demás muestras.

- *Comportamiento a muy bajas temperaturas (1.8 K) de nanopartículas de Co en matrices de V y Au*

A continuación se describe el efecto de la matriz y el porcentaje de ocupación para el caso de las medidas realizadas a una temperatura constante de 1.8 K. En la figura 4.18 se muestra un ejemplo del comportamiento de la magnetización frente al campo aplicado variando de 0 - 5 T, tanto para el caso de las NPs de Co en la matriz de V como para el caso de NPs en matriz de Au.

Al comparar para bajos porcentajes de recubrimiento de Co (12 %) en las matrices de Au y V tal como se muestra en la figura 4.18, observamos diferencias importantes que dependen de la matriz en las que estén embebidas las NPs de Co. En los ciclos que se muestran en la figura 4.18 izquierda, el efecto del recubrimiento de NPs, en la matriz de V, tiene un comportamiento

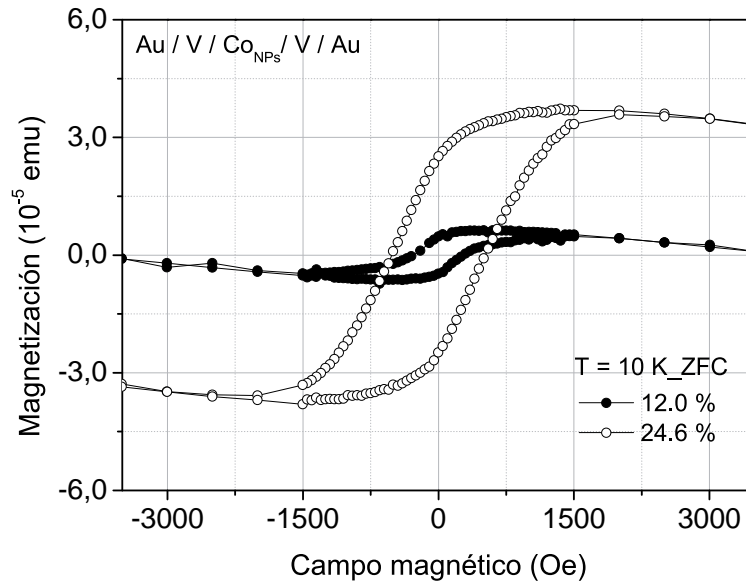


Figura 4.17: ciclos de histéresis sin sustraer la señal diamagnética correspondientes al sistema con V, para diferentes recubrimientos de Co.

diferente que para el caso de las NPs en la matriz de Au. Por otra parte como los ciclos se han medido a una temperatura de 1.8 K, para una muestra de referencia Au/V/Au el ciclo es el típico de un superconductor (ver figura 4.18 derecha). En este caso el corte con el eje X proporciona el campo crítico superconductor a esta temperatura es decir, el campo que rompe la superconductividad a esta temperatura y que corresponde a un valor de 1465 Oe. A medida que aumenta el porcentaje de recubrimiento en la matriz de V, lo que se observa es un ciclo resultante constituido por dos ciclos: el superconductor del V y el ferromagnético del Co. Por otra parte, también se observa que el campo crítico superconductor, va disminuyendo con el aumento de la densidad de partículas magnéticas, como cabría esperar. En las muestras preparadas con altos recubrimientos de Co (superiores a 20 %), se pierde totalmente el comportamiento superconductor, como se ve en el ciclo correspondiente a 33 %, es decir, hay una contribución mayor de la señal ferromagnética al aumentar el recubrimiento de NPs de Co en la matriz de V. De lo obtenido hasta aquí se distinguen con claridad dos rangos de recubrimientos:

1. Bajos recubrimientos de Co (hasta 20 %)
2. Altos recubrimientos de Co (desde 20 %)

- *Comportamiento a temperatura de 10 K de nanopartículas de Co en matrices de V y Au*

Las curvas isotermas de magnetización a 10 K con enfriamiento con campo aplicado y sin campo aplicado (ZFC-FC) se obtuvieron aplicando un valor máximo de campo de 50 kOe, aplicado en la dirección paralela al plano de la muestra (in-plane). Con estas medidas se comprobó que las NPs no presentan EB (*exchange bias*) en ninguno de los dos sistemas (Au y V) de modo que los ciclos a 10 K (FC) no aportan información adicional. Los ciclos de histerésis

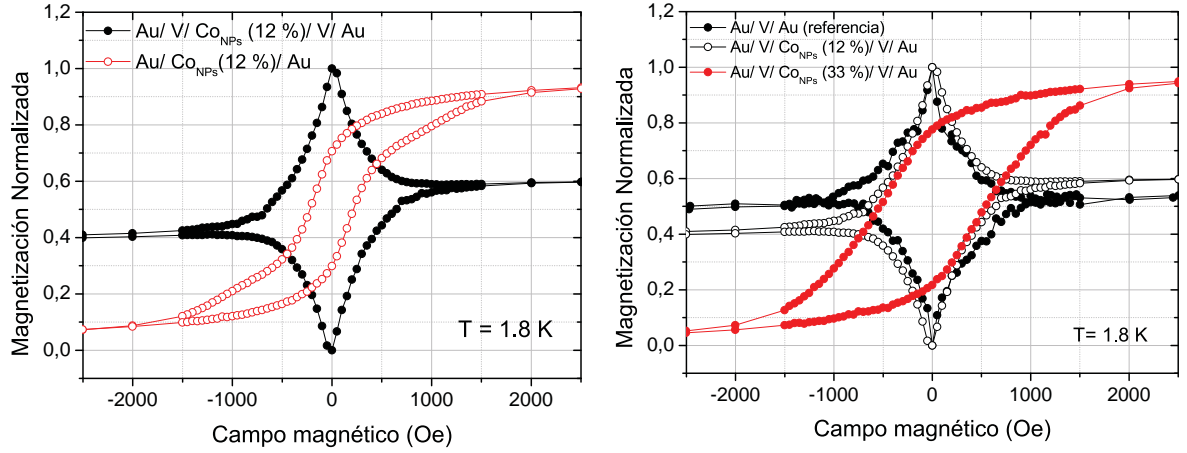


Figura 4.18: ejemplos de ciclos de histéresis correspondientes a bajos recubrimientos (izquierda) y para altos recubrimientos (derecha) de NPs de Co en matrices de V y Au tomados a 1.8 K. En la figura de la derecha, se tiene una medida de referencia de la matriz de V sin NPs de Co.

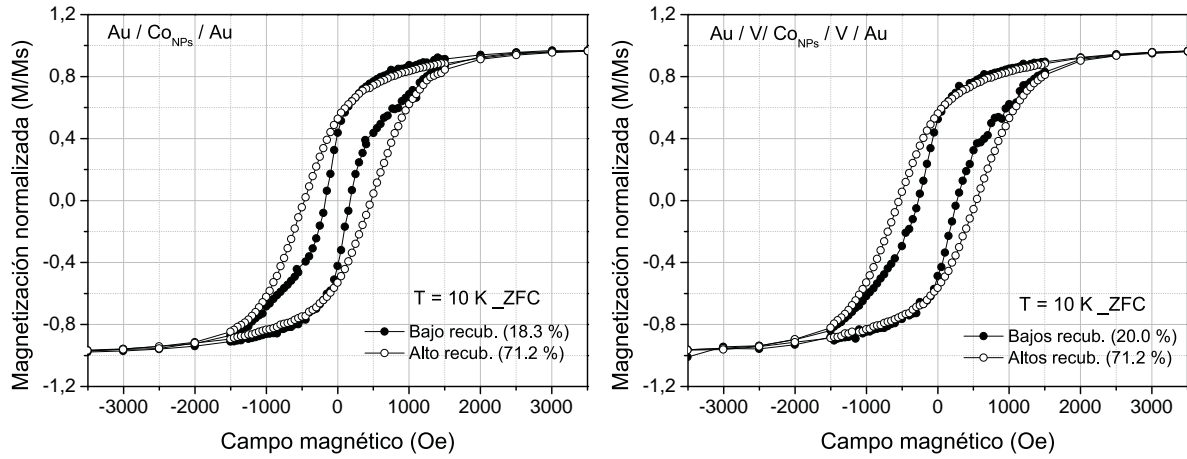


Figura 4.19: representación de los ciclos de histéresis (ZFC) para altos y bajos recubrimientos de NPs de Co en las matrices de Au y V. Izquierda: ciclos de Au. Derecha: ciclos de V, medidos a  $T = 10$  K .

medidos a 10 K (ZFC) una vez sustraída la contribución del Si, para altos (71.2 %) y bajos (18.3 y 20 %) recubrimientos de NPs de Co en la matriz de Au y de V, se representan en la figura 4.19. La magnitud de magnetización se ha normalizado a la unidad.

A primera vista se observan diferencias importantes dependiendo del porcentaje de recubrimiento de NPs de Co. En general, los ciclos de histéresis presentan una forma característica correspondiente a la presencia de partículas monodominio donde no existen paredes de dominio. Como puede verse, a medida que se incrementa el porcentaje de recubrimiento los ciclos también cambian. Se aprecia que las muestras correspondientes a altos recubrimientos (desde 20 %) presentan unos ciclos simétricos, mientras que en las muestras con bajos recubrimientos (hasta 20 %) se observa un estrechamiento del ciclo, también llamado “cintura de avispa” .

La forma de los ciclos podría explicarse asumiendo que hay una distribución de tamaños, es decir, una coexistencia de partículas de Co en estado superparamagnético (no contribuyen al

campo coercitivo) y partículas de Co en estado bloqueado (ferromagnéticas) que sí contribuyen al campo coercitivo. El resultado global es el estrechamiento del ciclo a bajos campos y para bajos porcentajes de recubrimiento [41]. Estos dos estados magnéticos son debidos a la distribución de tamaños de partículas de Co en las muestras. En el caso de altos recubrimientos esto no ocurre, los ciclos son simétricos y existe una competición entre las partículas aisladas y poblaciones de NPs que actúan de forma colectiva.

- *Comportamiento a 300 K de nanopartículas de Co en matrices de V y Au*

Las curvas isothermas de magnetización medidas a 300 K con enfriamiento con campo aplicado y sin campo aplicado (ZFC-FC) que se muestran en la figura 4.20 corresponden a bajos y a altos porcentajes de recubrimiento de NPs de Co (es decir hasta 20 % y desde 20 %), en las matrices de Au y V. A partir de estos datos se puede calcular el diámetro de las partículas aplicando un ajuste con la función de Langevin. El ajuste se ha realizado siguiendo el procedimiento explicado por Y. Shiratsuchi, et al. [24] y asumiendo un momento magnético atómico de  $1,63 \mu_B$  que corresponde al Co fcc. El buen ajuste con la función de Langevin indica que la mayoría de las partículas se comportan como entidades individuales paramagnéticas y que la coalescencia de las NPs que producen grandes agregados con una respuesta ferromagnética a temperatura ambiente es despreciable. Suponiendo que las NPs son esféricas, con el volumen efectivo extraído del ajuste de la curva de imanación usando la función de Langevin se obtiene que las NPs tienen un diámetro medio de aproximadamente 7 nm. Las curvas de imanación dentro del error experimental son bien reproducidas por la función de Langevin, sin embargo los valores obtenidos del diámetro de las NPs están ligeramente por debajo del valor medio del diámetro obtenido de la caracterización por AFM y TEM ( $\sim 10$  nm); como ya se ha demostrado con los ciclos de histéresis ZFC y FC no presentan *exchange bias* que indiquen que se hayan oxidado, y que esta sea la razón por la que presentan un diámetro magnético menor.

***Influencia de la distribución de tamaños de las NPs de Co en las propiedades magnéticas de los sistemas: Au y V.*** Para poder comparar los efectos del porcentaje de recubrimiento y de la matriz a bajas temperaturas en los dos sistemas (V y Au) se han realizado medidas de imanación (M) frente a temperatura (T). Las medidas se han tomado con enfriamiento sin y con campo aplicado (ZFC-FC), aplicando un campo constante de 1500 Oe y siguiendo el protocolo explicado en el capítulo 2 en la sección 2.5. La rampa de medida fue de 3.0 K/min, asegurando así ser suficientemente lentas para que los tiempos de relajación sean menores que el tiempo entre dos medidas sucesivas ( $\sim 60$  s). En la figura 4.21 se representan las curvas de imanación ZFC-FC para bajos y altos recubrimientos de NPs de Co en las matrices de Au y V.

Las curvas ZFC-FC de la figura 4.21 en general se pueden interpretar de la siguiente manera: en la rama ZFC, al enfriar la muestra sin campo externo, la imanación de las NPs queda orientada a lo largo del eje fácil de cada partícula, es decir, al azar. A continuación se aplica

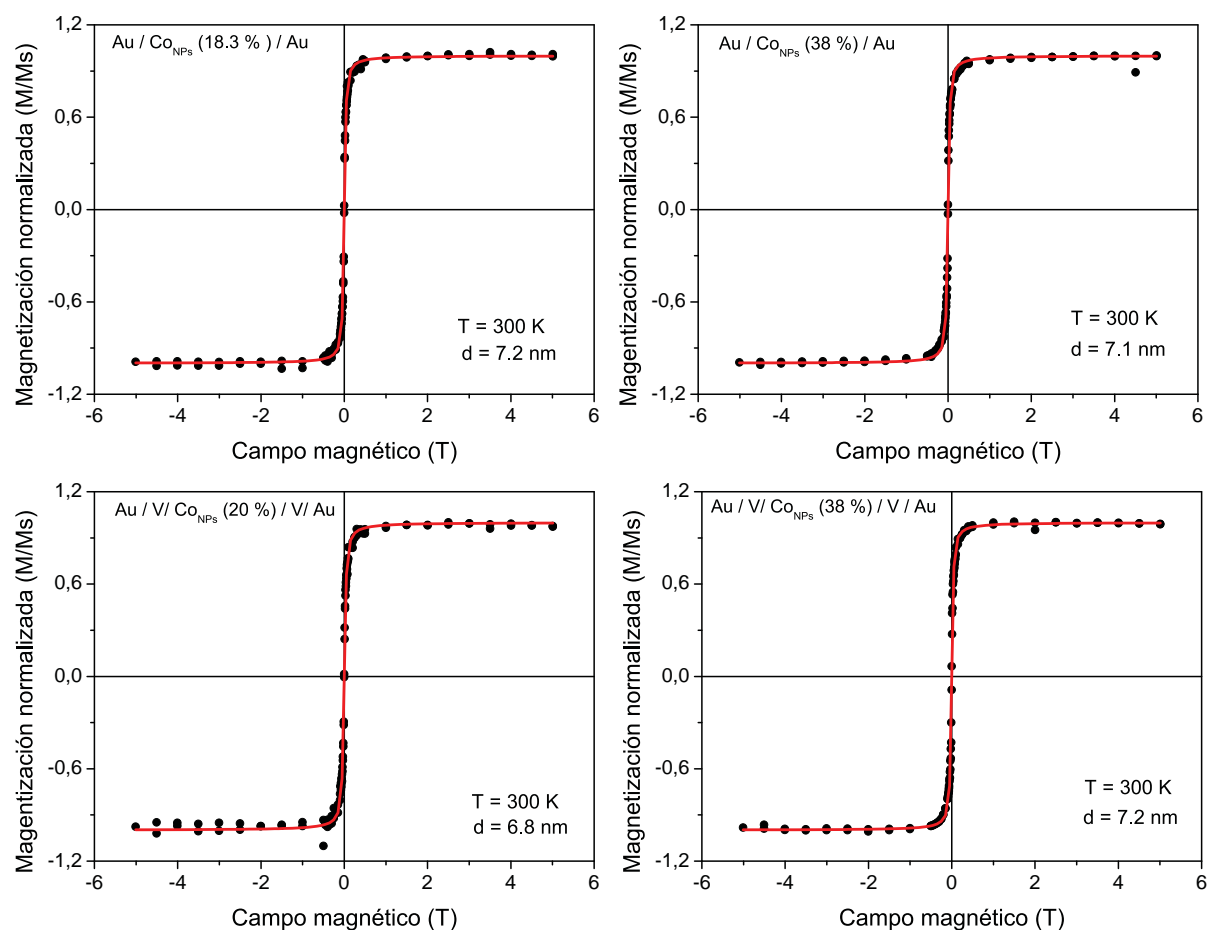


Figura 4.20: presentación de los ciclos de histéresis a 300 K para bajos (izquierda) y altos (derecha) recubrimientos de NPs de Co en matrices de Au (panel superior) y V (panel inferior) con el respectivo ajuste de la función de Langevin .

un campo externo que trata de alinear la imanación venciendo a la anisotropía, pero que sólo lo consigue parcialmente. Al ir aumentando la temperatura, y debido a que la anisotropía disminuye, el campo logra progresivamente una mayor alineación de la imanación. En la rama FC, al enfriar la muestra con un campo aplicado se alcanza una alineación parcial de la imanación algo mayor que en el proceso ZFC y el efecto de aumento de  $M$  con la temperatura ya no es tan grande en este caso. De esta manera se explica que las ramas FC no coincidan con las ZFC, y que su imanación sea siempre superior.

Como se puede observar, la imanación de todas las muestras decrece suavemente al aumentar la temperatura, en todo el rango de medida. Además, las dos ramas ZFC y FC están superpuestas a partir de aproximadamente 150 K del rango de temperaturas. Por otra parte, hay un rango de temperaturas en el que la imanación aumenta con la temperatura. Este aumento de  $M$  a bajo campo se produce entre 5 y 50 K, aproximadamente. Asimismo, las dos curvas ZFC y FC se separan, bien en todo el rango de temperaturas como en el caso de otros recubrimientos que no se muestran aquí, o bien entorno a 150 K como los mostrados en la figura 4.21. Por

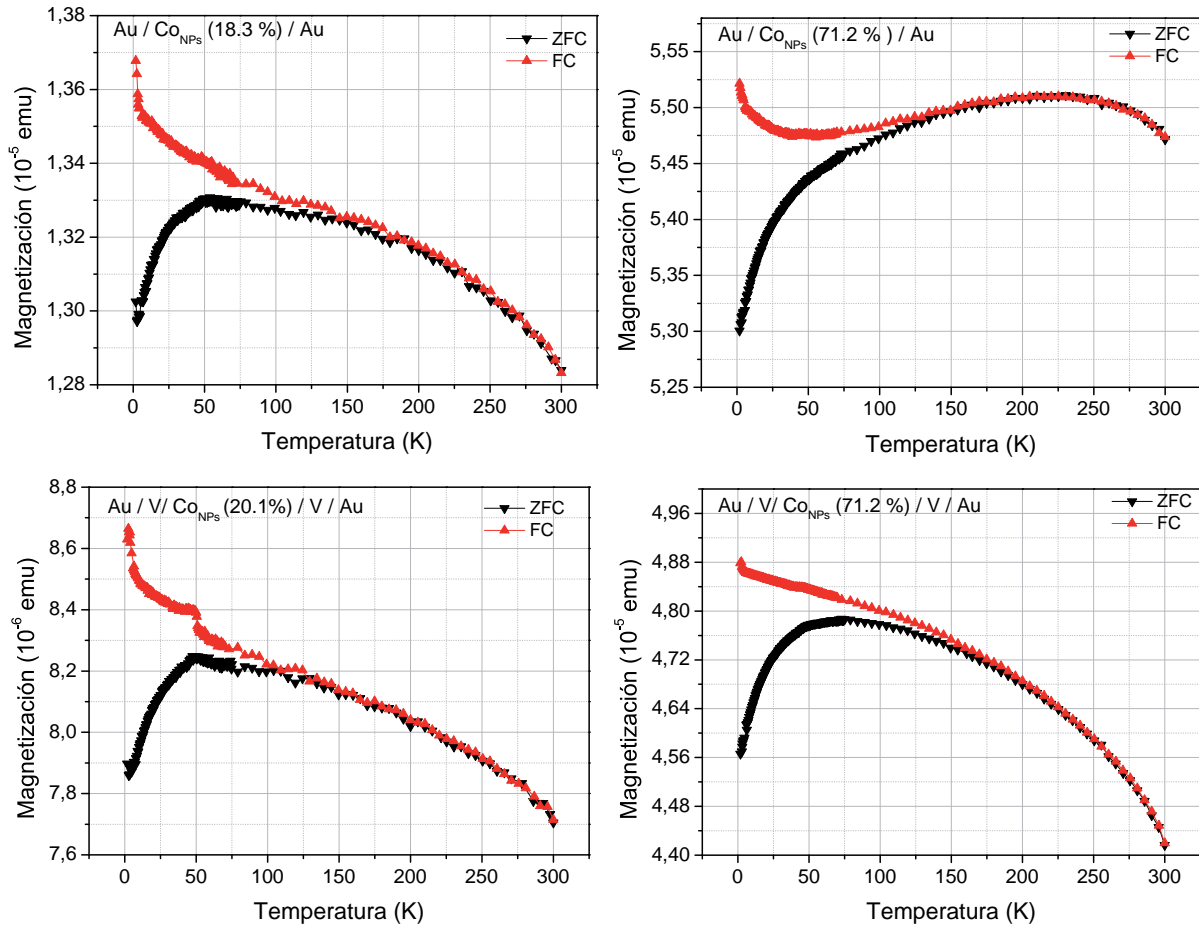


Figura 4.21: curvas ZFC y FC para bajos (izquierda) y altos (derecha) recubrimientos de NPs de Co en matrices de Au (panel superior) y V (panel inferior), con un campo aplicado de 1500 Oe.

tanto, en primera aproximación se puede deducir que las muestras con bajos recubrimientos constituyen un sistema de partículas débilmente interactuantes, mostrando un comportamiento magnético individual, de acuerdo con el comportamiento de sistema de partículas observado en los ciclos de magnetización a 10 K que se mostraron en la figura 4.19. En el caso de de altos porcentaje de recubrimiento de Co, el incremento abrupto de la magnetización con el aumento de la temperatura corresponde al comportamiento típico de un sistema de partículas con una distribución amplia de tamaños magnéticos [42, 43]. Esta distribución, que es dependiente del campo, puede asociarse con la dispersión de  $T_B$  de las NPs que componen el sistema. En cualquier caso, estas muestras siguen el comportamiento de bloqueo de espines de un sistema de partículas. Los valores de la magnetización en las curvas FC también muestran una dependencia con el recubrimiento y con la temperatura aunque más débil, como corresponde para algunos casos a lo observado en sistemas de partículas magnéticamente percoladas [42, 44]. Como se ha discutido el máximo de la curva ZFC ( $M_{ZFC}$ ) proporciona la  $T_B$  del sistema [45], además a partir del punto de convergencia entre las ramas ZFC y FC se extraen los valores de la temperatura de irreversibilidad,  $T_{irr}$ , donde para algunos sistemas la definición de distribución de temperaturas



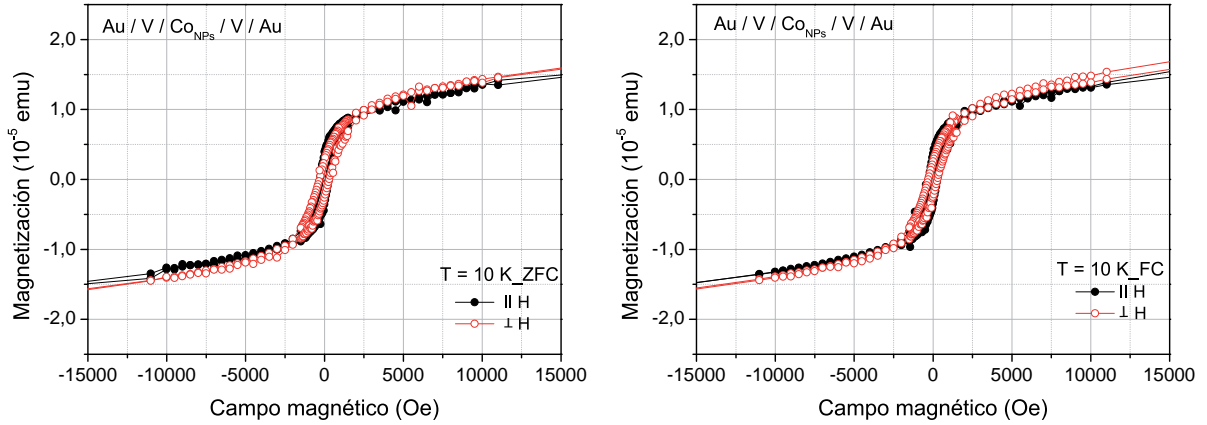


Figura 4.22: ciclos de histéresis en configuración perpendicular y longitudinal medidos a 10 K en ZFC y FC y con un campo aplicado de 5 T.

de bloqueo de las partículas, se podría definir como la máxima temperatura de bloqueo [46]. En los sistemas estudiados aquí, algunas muestras no presentan un máximo claro en la rama ZFC, debido a que el sistema permanece ferromagnético por encima de la distribución de barreras de energía, quizá provocado por las interacciones entre las partículas, estas interacciones inter-partícula causan un incremento de  $T_B$  y modifican el comportamiento a alta temperatura de la magnetización (superparamagnético). La ley de Curie sólo es válida en el caso de partículas superparamagnéticas que no interaccionen. Las desviaciones de la ley de Curie son más fuertes cuando las interacciones dipolar-canje participan, en cuyo caso se muestra un decaimiento casi lineal con la temperatura [47]. Sin embargo, el sistema Au/Co/Au presenta una distribución de tamaños donde hay contribuciones de dos poblaciones de partículas: las que se tocan o coalescen formando agregados más grandes y que tienen comportamiento colectivo frente a NPs individuales y magnéticamente aisladas. Esto supone que se distingan dos temperaturas de bloqueo distintas y que exista una competición entre las energías de interacciones dipolar-canje inter-partícula.

**Efecto de la geometría de medida en función del porcentaje de recubrimiento de NPs de Co.** Como ya mencionamos anteriormente los ciclos obtenidos hasta ahora corresponden a una configuración donde el campo aplicado es paralelo al plano de la muestra (in-plane). Para observar el alineamiento del eje fácil de las NPs, se realizaron medidas de imanación a 10 K, primero en la dirección paralela al plano (in-plane) y luego en dirección perpendicular (out-plane).

En la figura 4.22 se muestran los ciclos de histéresis para una muestra con un porcentaje de recubrimiento de 25 % de NPs de Co embebidas en la matriz de V y medidas con enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC).

En primera instancia, las medidas muestran que no hay *Exchange Bias*. De las medidas con el campo aplicado en la dirección paralela al plano de la muestra se obtienen valores para  $H_c$

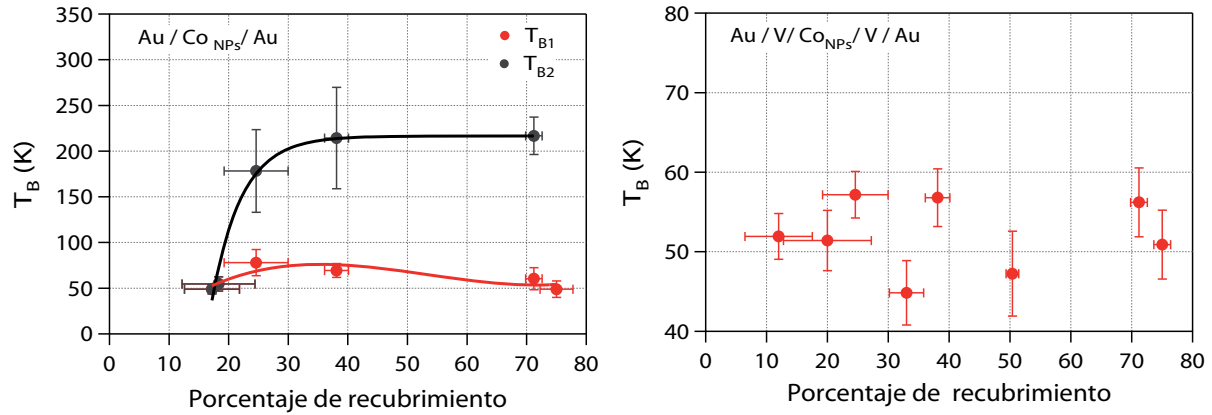


Figura 4.23: evolución de la temperatura de bloqueo con el porcentaje de recubrimiento de NPs de Co en las matrices de Au y V.

de 0.0290 T y una remanencia de 0.36, en la dirección perpendicular  $H_c$  y es de 0.0346 T y la remanencia es de 0.25. En algunos casos el campo no es suficiente para saturar la muestra en eje difícil. Sin embargo en este caso se intuye que la dirección preferencial de los ejes de fácil imanación de las NPs están en la dirección paralela al plano. No hay diferencias marcadas en los ciclos, por tanto no hay efectos de anisotropía de forma, pero si podrían haber interacciones magnéticas entre NPs.

### *Discusión de Resultados.*

- *Temperatura de bloqueo en función del recubrimiento de Co*

Se estudió la evolución de la temperatura de bloqueo con el porcentaje de recubrimiento como se muestra en la figura 4.23. En el caso del sistema con la matriz de V, no se tiene mayor dificultad para determinar la  $T_B$ , sin embargo, en el caso del sistema con la matriz de Au, la  $T_B$  se determinó a través de un ajuste parabólico en los tramos de la curva ZFC que muestran un cambio de tendencia. Si se realiza la derivada de dicho ajuste, el corte en el eje de ordenadas proporciona la  $T_B$ .

En la figura 4.23 de la izquierda se refleja la presencia de dos poblaciones existentes en el sistema a través de dos valores diferentes de  $T_B$ .  $T_{B1}$  es la temperatura de bloqueo para partículas aisladas y  $T_{B2}$ , la temperatura asociada a una población de NPs que presentan una respuesta magnética colectiva. En otras palabras, si se traslada el aumento de  $T_B$  con el incremento de la barrera de energía media de relajación de la magnetización, dos tipos de contribuciones producen aditivamente un incremento de la barrera de energía media.

La interpretación de este efecto reside en el hecho de que a medida que aumenta el porcentaje de recubrimiento de Co se forman agregados de partículas (vemos que la temperatura de bloqueo asociada a partículas aisladas disminuye a partir del 24.6 %). Los fuertes campos dipolares de estas partículas introducen una anisotropía extra en el sistema y conducen a un incremento en  $T_{B2}$  [47] y a un descenso de  $T_{B1}$ . Esta débil anisotropía adicional, que es resul-

tado de la coexistencia de muchas direcciones de ejes de fácil imanación local, domina frente a la contribución de las NPs aisladas, dando lugar a curvas magnetotérmicas ZFC como las mostradas en la figura 4.21 para el porcentaje de recubrimiento de 71.2 %.

En el caso de las NPs en la matriz de V en la figura 4.23 de la derecha aunque no hay una tendencia definida si los valores de  $T_B$  tienen valores inferiores a 80 K.

- *Campo coercitivo en función del recubrimiento de Co.*

En la figura 4.24 se representa el campo coercitivo de los dos sistemas en función del porcentaje de recubrimiento de Co. Estos valores se han obtenido a partir de los ciclos de histéresis medidos en la dirección longitudinal a 10 K. Dentro de la dispersión que se presenta destaca la tendencia que se observa en la evolución de esta magnitud. Si comparamos los dos sistemas los valores siempre son superiores para el caso del sistema con V, esto nos da a pensar que el acoplamiento de canje matriz-NPs da lugar a un endurecimiento del sistema, debido a la transmisión parcial de la anisotropía de los cristales de Co a la matriz metálica. Este endurecimiento se refleja en el aumento del campo coercitivo, que será más significativo cuanto más efectivo sea el acoplo, esto es coherente con lo observado en las curvas magnetotérmicas. Sin embargo, en el caso de Au, el campo coercitivo aumenta y tiende a estabilizarse para altos recubrimientos. Es de destacar, que al igual que ocurre en otras magnitudes magnéticas que aquí se presentan, el campo coercitivo en las proximidades del punto correspondiente al 20 % (punto crítico) adquiere valores anormalmente mayores a la tendencia general en los dos sistemas.

La tendencia observada dista de los estudios centrados únicamente en efectos relacionados con la interacción local inter-partícula, porque la estructura cristalina de las NPs se convierte en un factor crítico [48]. A pesar de que cuanto mayor sea el porcentaje de recubrimiento, mayor es la interacción de canje y la formación de agregados; esto se traduce en el aumento de la coercitividad, y por tanto la no facilidad de la inversión de la imanación. Sin embargo, en el caso de las proximidades a la coalescencia, se tiene un balance energético dipolar-canje. Así mismo, para altos porcentajes de recubrimiento, se ha reportado la formación de fuertes campos dipolares aleatorios generados por la presencia de agregados de partículas [47], en este caso, las fuerzas dipolares introducen una anisotropía extra, aunque débil, en el sistema que aumenta la coercitividad [47].

- *Imanación de remanencia en función del porcentaje de recubrimiento de nanopartículas de Co*

En la figura 4.25 se representa la imanación de remanencia ( $M_r$ ) para los diferentes porcentajes de recubrimiento en la matriz de Au y V, lo que se observa es que  $M_r$  va aumentando con el porcentaje de recubrimiento.

Por otra parte en la figura 4.26 de la izquierda se muestran los valores de remanencia normalizada a la saturación en función del porcentaje de recubrimiento así como también en la figura 4.26 de la derecha en función de la distancia promedio; esto para los dos sistemas. Para

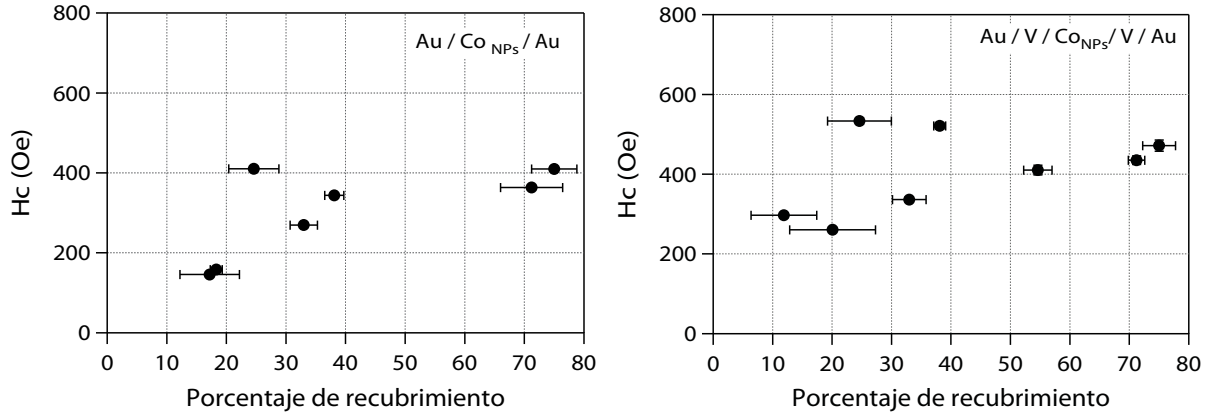


Figura 4.24: panel izquierdo: campo coercitivo en función del porcentaje de recubrimiento para la matriz de Au. Panel derecho: campo coercitivo en función del porcentaje de recubrimiento para la matriz de V.

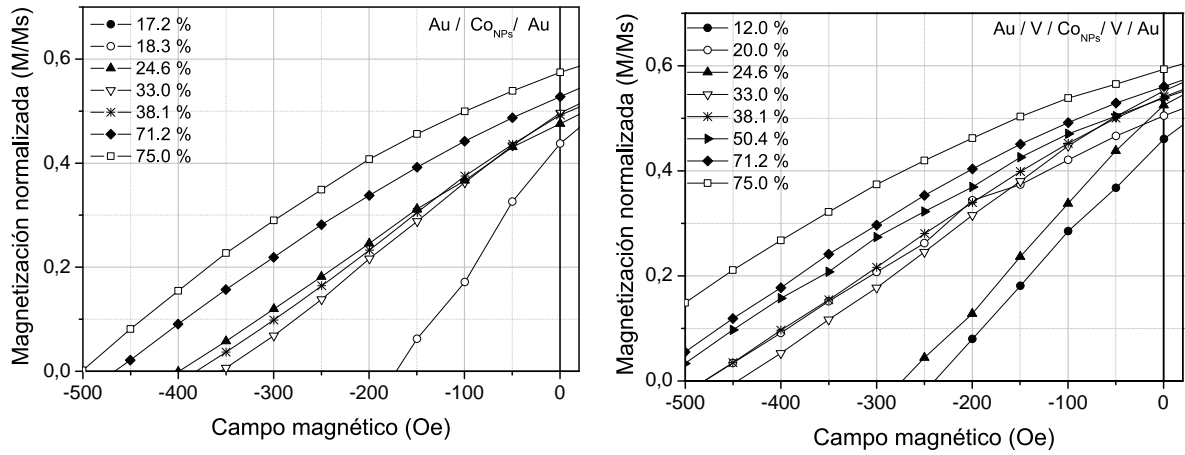


Figura 4.25: evolución de la imanación de remanencia con el recubrimiento de NPs de Co en las matrices de Au y V.

bajos porcentajes de recubrimiento  $M_r/M_s < 0.5$ , valor asignado a la anisotropía uniáxica en monodominios según el modelo de Stoner y Wohlfarth [26]. En porcentajes de recubrimiento intermedios y altos, la remanencia experimenta un aumento.

El análisis de Stoner y Wohlfarth parte de un sistema de partículas con anisotropía uniáxica que no interactúan, con ejes fáciles orientados aleatoriamente en el espacio de modo que el sistema es magnéticamente isotrópico, lo que conduce a una imanación a remanencia normalizada de  $M_r/M_s = 0.5$  [26]. La hipótesis de que las partículas no interactúan implica que el campo externo de cada partícula no tiene efecto en el comportamiento de las partículas vecinas. No obstante, en ambos sistemas existen interacciones interpartícula, lo cual justifica que se observe la tendencia de la figura 4.26. El problema se centra ahora en comprender qué interacciones o anisotropías están experimentando los sistemas estudiados. En la figura 4.27 se presenta como ejemplo los ciclos de histéresis normalizados a la imanación de saturación ( $M_s$ ) como una función del campo reducido  $h$ , para un recubrimiento del 12 % de NPs de Co en la matriz de V y un recubrimiento de 33 % para NPs de Co en la matriz de Au. El campo reducido esta

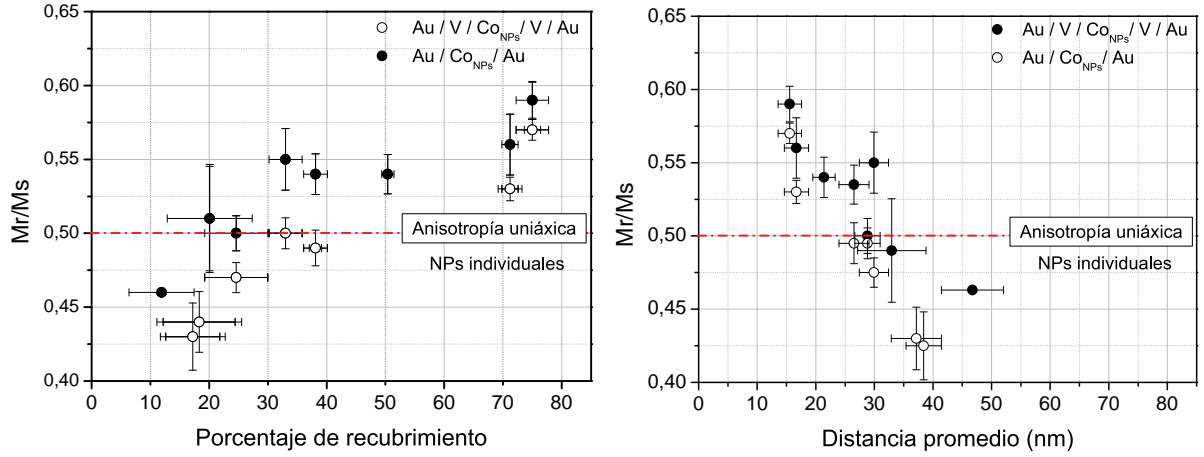


Figura 4.26: izquierda: evolución de la imanación de remanencia normalizada con el recubrimiento de NPs de Co en las matrices de Au y V. Derecha: evolución de la imanación de remanencia normalizada con la distancia promedio entre NPs de Co en las matrices de Au y V .

definido como  $\mathbf{h} = \mathbf{H}m_s/2K$ , donde  $\mathbf{H}$  es el campo magnético aplicado y  $\mathbf{K}$ , la constante de anisotropía cristalina. El valor de  $M_s$  se asume que corresponde al Co hcp [49] corregido por el momento magnético atómico reducido del Co fcc [24]. La constante de anisotropía  $K$  se toma como  $2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  ( $10^5 \text{ J/m}^3$ ) [50]. Con esta normalización se obtuvo el valor de la imanación de remanencia y de la coercitividad reducida. Los valores respectivos para el caso de la matriz de V:  $M_r = \pm 0.46$  y la coercitividad  $h_c = \pm 0.41$ . Para el caso de la matriz de Au son:  $M_r = \pm 0.59$  y la coercitividad  $h_c = \pm 0.57$ . Considerando el modelo de Stoner-Wohlfarth, los valores de  $\mathbf{M_r}$  y  $\mathbf{h_c}$  para un arreglo de partículas no interactuantes, con sus ejes fáciles orientados aleatoriamente y con anisotropía uniaxial son 0.5 y 0.48 respectivamente [26]. Puesto que los valores teóricos y experimentales considerando el modelo de Stoner-Wohlfarth son muy próximos en el caso de bajos recubrimientos, podemos concluir que para los dos sistemas y considerando bajos recubrimientos son sistemas conformados por arreglos de partículas orientadas aleatoriamente, no interactuantes y con anisotropía uniaxial. Aplicando el mismo procedimiento para altos porcentajes de recubrimiento en las dos matrices los valores tanto de  $\mathbf{M_r}$  como de  $\mathbf{h_c}$  están por encima de los valores establecidos para el modelo, lo que quiere decir que para altos recubrimientos las partículas están interactuando y el modelo no se aplica.

Por otra parte, es probable que a nivel de las distancias interpartícula, se presente una competición de las interacciones dipolar y canje. La configuración magnética más estable de cualquier partícula ferromagnética viene determinada por la interacción de canje, la energía de anisotropía y la energía dipolar. El equilibrio final entre estas energías depende del volumen y forma externa de la partícula. Por debajo de un cierto tamaño, llamado tamaño crítico, se estabiliza un estado de imanación uniforme con un único dominio magnético. Kittel [51, 52] realizó una estimación del radio crítico de una esfera de Co hcp, resultando ser de 35 nm. Por otra parte, Wersdorfer y col.[53] fabricaron y estudiaron una única partícula de Co elíptica de ejes 50 y 80 nm y espesor 30 nm, y encontraron que era monodominio. Estos datos indican

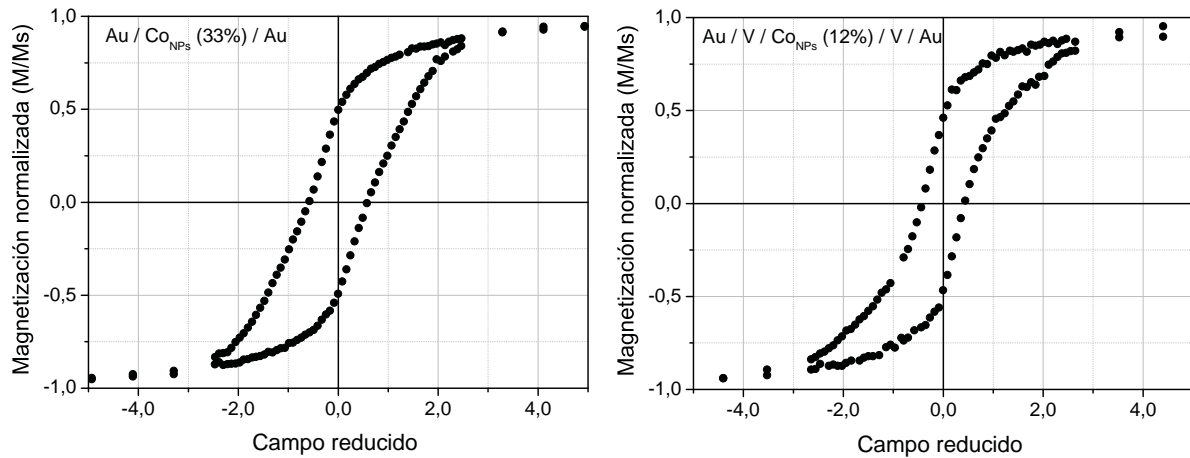


Figura 4.27: evolución del ciclo de histerésis ZFC normalizado a la imanación de saturación como una función del campo reducido para diferentes porcentajes de recubrimientos, en matrices de Au y V.

que las NPs de Co de los sistemas estudiados y que tienen un tamaño medio de 10 nm, son probablemente monodominio. La temperatura de bloqueo,  $T_B$  (temperatura por encima de la cual la partícula es superparamagnética) se puede estimar mediante la expresión:

$$T_B = \frac{KV}{25K_B} \quad (4.3)$$

donde  $K$  y  $V$  son la anisotropía y el volumen de las partículas, respectivamente, y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. En el caso de granos de Co de 22 nm de tamaño, las temperaturas de bloqueo calculadas son tan altas (970 y 730 K para Co fcc y Co hcp respectivamente) que permiten descartar que estas partículas puedan ser superparamagnéticas en el rango de temperaturas estudiado. Pero además, hay que considerar también que existe una cierta distribución de tamaños de NPs de Co. Para tamaños de partícula de 9 nm las  $T_B$  estimadas son de 33 y 250 K para Co fcc y Co hcp, respectivamente, lo que significa que las NPs más pequeñas podrían ser superparamagnéticas. En nuestras muestras los valores de  $T_B$  que encontramos en el caso de bajos y altos recubrimientos, están en torno a 50 K en la matriz de V, en el caso de la matriz de Au se observan dos valores de  $T_B$ , que corresponden a dos poblaciones de partículas, unas individuales y otras que se agregan, formando agregados más grandes, por lo tanto los valores de  $T_B$  están en torno a 50 K y por encima de 200 K respectivamente. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la expresión es válida para partículas aisladas, y en nuestro caso las NPs pueden agregarse, además están inmersos en una matriz paramagnética y diamagnética. Así, aunque de momento no podemos descartar que una fracción muy pequeña de las NPs sea superparamagnética, consideraremos que las NPs son en su mayoría monodominio y no superparamagnéticas, es decir, bloqueadas.

## 4.4 Conclusiones

Utilizando el método de fabricación con la fuente de agregados se obtuvieron NPs de Co de tamaño controlado al igual que la densidad de recubrimiento. Con la caracterización morfológica por AFM y TEM se ha determinado que las NPs de Co tienen un tamaño de  $\sim 10$  nm. Por otro lado se ha mostrado que las partículas no se deforman al llegar a la superficie, es decir tienen un “aterrizaje suave”, lo que nos lleva a considerar para los cálculos que son partículas esféricas.

Por otra parte, se han estudiado las propiedades magnéticas de NPs de Co distribuidas aleatoriamente e interactuando en los sistemas: Au(40 nm)/Co(NPs)/Au(40 nm)/Si(100) y Au(40 nm)/V(15 nm)/Co(NPs)/V(15 nm)/Au(40 nm)/Si(100). Los parámetros de magnetización (remanencia, coercitividad y temperatura de bloqueo) han puesto en evidencia la complejidad de los sistemas estudiados. La barrera energética que debe vencerse para la reorientación de los momentos magnéticos durante la irreversibilidad de los sistemas depende no sólo de la anisotropía uniáxica magnetocristalina, sino de varios factores adicionales asociados a la distribución de tamaños de NPs según el porcentaje de recubrimiento y a una posible anisotropía superficial en la intercara V/Au NPs de Co.

Existe una competición de las interacciones interpartícula dipolar y canje, ejerciendo un papel crucial en la tendencia ascendente del valor de la remanencia con el porcentaje de recubrimiento. La coercitividad y la temperatura de bloqueo reflejan una anisotropía de forma adicional por coexistir dos tipos de poblaciones, llegando a formarse agregados cerca del límite de coalescencia, que según nuestros resultados se sitúa alrededor de un 20 % de recubrimiento. A pesar de que los resultados expuestos coinciden con el comportamiento teórico descrito en la literatura, debe hacerse hincapié en que una comparación de la teoría con el experimento es difícil a causa de que las NPs magnéticas pueden presentar un estado de magnetización no-uniforme debido a sus complicadas superficies y formas, defectos cristalinos y su anisotropía superficial. Los estudios teóricos corresponden a partículas con diámetros inferiores con respecto a nuestro caso.

Es importante resaltar que aunque globalmente las partículas son independientes hasta un umbral de recubrimiento del 20 %, sin embargo, cerca a este umbral no se descarta que muchas de estas NPs interactuen.



## Bibliografía

- [1] V. Mohanraj and Y. Chen , “*Nanoparticles - A review*” Tropical Journal of Pharmaceutical Research **5** (1) 561–573 (2006).
- [2] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung and S. Nie, “*In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots*” Nat Biotech **22** (8) 969–976 (2004).
- [3] R. Bennewitz, J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J. L. McChesney, D. Y. Petrovykh and F. J. Himpsel, “*Atomic scale memory at a silicon surface*” Nanotechnology **13** (4) 499 (2002).
- [4] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, “*Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*” Science **287** (3D5460) 1989–1992 (2000).
- [5] M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, “*Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with = the Appearance of Nonmetallic Properties*” Science **281** (3D5383) 1647–1650 (1998).
- [6] R. H. Kodama, “*Magnetic nanoparticles*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200** (1-3) 359 – 372 (1999).
- [7] V. F. Puentes, K. M. Krishnan and A. P. Alivisatos, “*Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt*” Science **291** (5511) 2115–2117 (2001).
- [8] H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai, Y. Shimada, Y. Otani and K. Fukamichi, “*Structure and magnetism of hcp-Co fine particles*” Journal of Applied Physics **81** (4) 1858–1862 (1997).
- [9] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato and M. Tanaka, “*Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles*” Physical Review B **56** (21) 13849–13854 (1997).
- [10] H. Takeshita, Y. Suzuki, H. Akinaga, W. Mizutani, K. Ando, T. Katayama, A. Itoh and K. Tanaka, “*Magnetization process of a nanometer-scale cobalt dots array formed on a reconstructed Au(111) surface*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **165** (1-3) 38 – 41 (1997). Symposium E: Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces.
- [11] H. Brune, “*Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation*” Surface Science Reports **31** 121–229 (1998).
- [12] A. Taleb, C. Petit and M. P. Pileni, “*Synthesis of Highly Monodisperse Silver Nanoparticles from AOT Reverse Micelles: A Way to 2D and 3D Self-Organization*” Chemistry of Materials **9** (4) 950–959 (1997).
- [13] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang and Y. Reiners, T. and Thurner, “*Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact*” The Journal of Vacuum Science and Technology A **12** 2995–2930 (1994).
- [14] K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi and P. Milani, “*Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology*” Journal of Physics D: Applied Physics **39** (22) R439 (2006).
- [15] P. R. Arias, D. Altbir and M. Bahiana, “*Geometric aspects of the dipolar interaction in lattices of small particles*” Journal of Physics: Condensed Matter **17** (10) 1625 (2005).

- [16] K. O'Grady and A. Bradbury, "*Particle size analysis in ferrofluids*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials **39** (1-2) 91 – 94 (1983).
- [17] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch and L. Notin, "*Magnetic anisotropy in icosahedral cobalt clusters*" Journal of Magnetism and Magnetic Materials **308** (2) 296 – 304 (2007).
- [18] M. Pellarin, B. Baguenard, J. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller and A. Perez, "*Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters*" Chemical Physics Letters **217** (4) 349 – 356 (1994).
- [19] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont and F. La Rizza, "*Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation*" European Physical Journal D **24** (1-3) 287–290 (2003). 11th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 11), STRASBOURG, FRANCE, SEP 09-13, 2002.
- [20] W. J. Yao, X. J. Han, M. Chen, B. Wei and Z. Y. Guo, "*Surface tension of undercooled liquid cobalt*" Journal of Physics: Condensed Matter **14** (32) 7479 (2002).
- [21] J. Wittborn, K. V. Rao, J. Nogués and I. K. Schuller, "*Magnetic domain and domain-wall imaging of submicron Co dots by probing the magnetostrictive response using atomic force microscopy*" Applied Physics Letters **76** 2931 (2000).
- [22] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues, "*Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*" Nature **423** (6942) 850–853 (2003).
- [23] Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami and Y. Shimada, "*Lowering of ordering temperature for fct Fe-Pt in Fe/Pt multilayers*" Journal of Applied Physics **89** 7065–7067 (2001).
- [24] Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Endo, D. Li and S. D. Bader, "*Superparamagnetic behavior of ultrathin Fe films grown on Al[<sub>2</sub>O<sub>3</sub>](0001) substrates*" Journal of Applied Physics **94** (12) 7675–7679 (2003).
- [25] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Co (1972).
- [26] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "*A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*" Philosophical Transactions of the Royal Society of London **A240** 599–642 (1948).
- [27] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, "*Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular Cu<sub>100-x</sub> – Co<sub>x</sub> alloys*" Physical Review B **52** 15398–15411 Dec (1995).
- [28] S. Sankar, A. E. Berkowitz and D. J. Smith, "*Spin-dependent transport of Co–SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation*" Physical Review B **62** (21) 14273–14278 (2000).
- [29] G. M. Pastor and P. J. Jensen, "*Elementary transitions and magnetic correlations in two-dimensional disordered nanoparticle ensembles*" Physical Review B **78** (13) 134419 (2008).
- [30] P. E. Jonsson, "*Superparamagnetism and Spin Glass Dynamics of Interacting Magnetic Nanoparticle Systems*" Advances in Chemical Physics **128** 191 (2004).
- [31] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum and R. E. Rosensweig, "*Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid*" Physical Review Letters **67** 2721–2724 Nov (1991).

- [32] H. Mamiya, I. Nakatani and T. Furubayashi, “*Slow Dynamics for Spin-Glass-Like Phase of a Ferromagnetic Fine Particle System*” Phys. Rev. Lett. **82** 4332–4335 May (1999).
- [33] D. L. Peng, T. J. Konno, K. Wakoh and a. K. S. T. Hihara, “*Coalescence process of monodispersed Co cluster assemblies*” Eur. Phys. J. D **16** 329 (2001).
- [34] R. Morel, A. Brenac and C. Portemont, “*Exchange bias and coercivity in oxygen-exposed cobalt clusters*” Journal of Applied Physics **95** (7) 3757–3760 (2004).
- [35] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, “*Exchange anisotropy in oxide passivated Co fine particles*” Journal of Applied Physics **73** (10) 6964–6966 (1993).
- [36] W. Brown, *Micromagnetics*. Interscience Publisher (1963).
- [37] K. Y. Guslienko, V. Novosad, Y. Otani, H. Shima and K. Fukamichi, “*Magnetization reversal due to vortex nucleation, displacement, and annihilation in submicron ferromagnetic dot arrays*” Physical Review B **65** (2) 024414 (2001).
- [38] M. R. Scheinfein, K. E. Schmidt, K. R. Heim and G. G. Hembree, “*Magnetic Order in Two-Dimensional Arrays of Nanometer-Sized Superparamagnets*” Phys. Rev. Lett. **76** (9) 1541–1544 (1996).
- [39] P. J. H. Bloemen, M. T. Johnson, M. T. H. van de Vorst, R. Coehoorn, J. J. de Vries, R. Jungblut, J. aan de Stegge, A. Reinders and W. J. M. de Jonge, “*Magnetic layer thickness dependence of the interlayer exchange coupling in (001) Co/Cu/Co*” Physical Review Letters **72** (5) 764–767 (1994).
- [40] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder and J. J. de Vries, “*Magnetic anisotropy in metallic multilayers*” Rep. Prog. Phys. **59** 1409 –1458 (1996).
- [41] J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov and D. Givord, “*Shell-Driven Magnetic Stability in Core-Shell Nanoparticles*” Physical Review Letters **97** (15) 157203 (2006).
- [42] L. del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Sonetti, L. Savini and S. Signoretti, “*Magnetothermal behavior of a nanoscale Fe/Fe oxide granular system*” Phys. Rev. B **66** 174418–174429 (2002).
- [43] M. el Hilo and K. OGrady, “*Components of magnetisation of a fine particle system*” IEEE Transactions Magnetics **26** 1807 (1990).
- [44] Q. Ye, C. Feng, X. Xu, J. Jin, A. Xia and G. Ye, “*Anomalous hysteresis properties of iron films deposited on liquid surfaces*” Journal of Applied Physics **98** 013906 (2005).
- [45] J. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, “*Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*” Advances in Chemical Physics **98** 283 (1997).
- [46] F. J. Villacorta and C. Prieto, “*Magnetic properties and interaction mechanisms of iron-based core-shell structures prepared by sputtering at low substrate temperatures*” Journal of physics:condensed matter **20** 085216 (2008).

- [47] D. Kechrakos and K. Trohidou, “*Competition between dipolar and exchange interparticle interactions in magnetic nanoparticle films*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **262** (1) 107 – 110 (2003). Proceedings of the International Workshop on Electronics Transport in Magnetic Nanogranular Systems.
- [48] D. Kechrakos and K. N. Trohidou, “*Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles*” *Physical Review B* **58** (18) 12169–12177 (1998).
- [49] C. Tannous and J. Gieraltowski, “*The Stoner-Wohlfarth model of ferromagnetism*” *European Journal of Physics* **29** (3) 475 (2008).
- [50] A. Kleibert, J. Passig, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff and J. Bansmann, “*Structure and magnetic moments of mass-filtered deposited nanoparticles*” *Journal of Applied Physics* **101** (11) 114318 (2007).
- [51] C. Kittel, “*Physical Theory of Ferromagnetic Domains*” *Reviews of Modern Physics* **21** 541–583 (1949).
- [52] D. Givord, Q. Lu and M. F. Rossignol, *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*. Plenum Press (1991).
- [53] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, G. Cernicchiaro, D. Mailly, B. Barbara and L. Thomas, “*Measurement of the dynamics of the magnetization reversal in individual single-domain Co particles*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **151** (1-2) 38 – 44 (1995).



**Estudio y caracterización de  
nanoestructuras de  
Co@Au y multicapas de Co/SiO**





## 5.1 Introducción

Los sistemas constituidos de NPs heteroestructuradas bimetálicas tienen relevancia por el interés en la fabricación de nanomateriales con propiedades únicas y complejas en relación con los constituyentes individuales. Estas NPs heteroestructuradas bimetálicas consisten de un elemento magnético y un metal noble, formando una estructura conocida en la literatura como núcleo-cáscara del inglés core-shell, por facilidad en adelante se denotarán por las iniciales en inglés C/S. Estas NPs combinan por ejemplo las propiedades magnéticas (por mencionar, Co, Fe, Ni y aleaciones de los mismos) y/o ópticas de un componente [1] en el núcleo, y la conveniencia de la química en la superficie [2, 3] del otro componente (por ejemplo, Au, Ag o Pt) en una sola partícula. Otros sistemas de este tipo más estudiados que se reportan son las NPs C/S que consisten en núcleos metálicos rodeados por una corteza de óxido del mismo metal [4]. Al igual que hay beneficios adicionales mediante la combinación de estas propiedades en una estructura de tamaño nanométrico, también se mejoran las propiedades magnéticas: como momentos magnéticos y el intercambio de acoplamiento que se han encontrado en las NPs de metales de transición y películas ultrafinas [5, 4].

Estas NPs nanoestructuradas presentan un gran interés por las aplicaciones potenciales en áreas tales como biomedicina, energías renovables, procesamiento de información, almacenamiento de datos y en ferrofluidos entre otros. Dependiendo de donde estén inmersas (en virtud de su múltiple funcionalidad), pueden mejorar la eficiencia magnética [4, 6], óptica [1] y catalítica [7]. Varias heteroestructuras se han sintetizado usando métodos químicos [8, 9, 10, 11, 12], otras por procesos de deposición química de vapor (CVD) [13, 14]. Las técnicas de gas de agregación, tienen su mérito ya que se producen NPs heteroestructuradas con superficies e intercaras limpias [15, 16, 17]. Al respecto, Xu y Wang [18] en su trabajo argumentan que NPs metálicas binarias (Au-Co y Ag-Fe) se pueden preparar directamente de la fase gas, vía separación y agregación de la superficie. Esta aproximación se extiende a sistemas de otros materiales tales como aleaciones y semiconductores [16]. En este trabajo, ellos seleccionan una combinación de elementos ferromagnéticos (Co o Fe) y metales nobles (Au o Ag) como un sistema modelo. Varias propiedades características hacen que este sistema sea un buen punto de partida para la síntesis de NPs heteroestructuradas, ya que los elementos FM tienen más alta energía superficial que los metales nobles, lo que hace que los metales nobles prefieran estar en la superficie y conducen al sistema hacia la segregación superficial. En este caso, las NPs magnéticas desempeñan sin duda un papel muy importante. Además, como el tamaño de partícula disminuye, la reactividad de la partícula incrementa y las propiedades magnéticas están más influenciadas por los efectos de superficie [19].

En nuestro estudio, estas NPs se obtienen por la técnica de agregación de gases, técnica que ha demostrado su capacidad para controlar las condiciones de depósito, resultando una distribución de tamaños controlada. Las NPs heteroestructuradas de Co@Au en el trabajo presentado por Xu y Wang [20] utilizando la misma técnica se obtienen de forma directa en “un paso” utilizando un blanco de composición atómica  $\text{Co}_{80}\text{Au}_{20}$ . La corteza de Au que este grupo

obtiene tiene un espesor del orden de  $\sim 3$  nm, nuestro interés es trabajar con un blanco de composición  $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$  en que la capa de Au tiene un espesor que se reduce a 1-2 ML ( $\sim 0.7$  nm). Además, aplicar un tratamiento térmico durante la fabricación para promover la difusión del Au hacia la superficie como se esperaría en un proceso de segregación superficial.

También se han investigado las NPs magnéticas embebidas en matrices no magnéticas, como por ejemplo los polímeros o los óxidos dieléctricos que son de gran interés tecnológico. Estos sistemas resultan muy atractivos ya que pueden considerarse como nanocompuestos con una posible multifuncionalidad resultante de la respuesta magnética y dieléctrica. Estas aplicaciones incluyen películas con alta coercitividad para almacenar información [21, 22, 23], alta permeabilidad, películas con resistividad alta para proteger y escribir bits de información a alta frecuencia [24], alta magnetoresistencia gigante (GMR) para las cabezas lectoras y sensores magnéticos [25].

En estos sistemas además de la reducción de la dimensionalidad, la incorporación de pequeñas cantidades de NPs magnéticas en matrices dieléctricas permite generar estructuras que presentan simultáneamente baja absorción óptica y actividad magneto-óptica (MO) [26, 27, 28, 29]. En metales la respuesta óptica y magneto-óptica es fundamentalmente debida a la contribución de los electrones libres. En el caso de NPs embebidas en matrices dieléctricas, los electrones se encuentran confinados en su interior, de modo que cuando el tamaño de las NPs es del orden del recorrido libre medio de los electrones se producen efectos debidos a la dispersión de los mismos por la superficie de las NPs. Este efecto se traduce en modificaciones en las propiedades ópticas y magneto-ópticas [30].

Se sabe que las NPs son muy sensibles al medio que las rodea debido al relativamente alto número de átomos situados en su superficie. La naturaleza de la intercara nanopartícula-matriz influye en las propiedades magnéticas. En otros sistemas por ejemplo, se han encontrado diferencias en la anisotropía magnética de las NPs debido a efectos de superficie dependientes de la matriz en la cual están embebidas [31, 32]. La presencia de óxidos, nitruros, etc. en la intercara en matrices dieléctricas o de aleaciones en matrices metálicas provoca un cambio del entorno de las NPs. En el caso de matrices metálicas formadas por elementos no magnéticos como Pt y Pd, y con menor intensidad en Au, se ha observado la polarización de las capas atómicas más próximas a las NPs magnéticas [33], debido a la hibridación de los orbitales 5d de las matrices con los orbitales 3d de los metales ferromagnéticos [34, 35]. Se ha observado cómo la polarización de la matriz promueve el acoplo magnético de las NPs mediante canje magnético [33] y provoca un aumento de la actividad magneto-óptica global del sistema. Para el caso que estudiamos en este capítulo la naturaleza de la intercara influye en las propiedades magnéticas como también en las propiedades ópticas y magneto-ópticas de las NPs.

En general, en este capítulo se presenta un estudio preliminar de NPs formadas por una aleación binaria Co@Au y de NPs de Co en una matriz dieléctrica, formando multicapas.

En este capítulo para el caso de nanoestructuras de Co@Au y de NPs de Co en matriz de  $\text{SiO}_{1.8}$  se tiene en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior de la densidad de

recubrimiento de NPs de Co donde se determinó el umbral de interacción entre las NPs. La elección de la densidad de recubrimiento de NPs es tal que se espera que las interacciones dipolares no dominen el comportamiento magnético. También mantenemos el tamaño de las NPs, es decir 10 nm, ligeramente por encima del límite superparamagnético. Se presentan resultados relativos a la caracterización morfológica, estructural y magnética.

## 5.2 Nanoestructuras de Co@Au

### 5.2.1 Detalles experimentales

Para este sistema se usó una fuente de agregados (ICS) para el depósito de las NPs con un blanco mixto de Co@Au de composición  $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$  en porcentaje atómico sobre sustratos de Si(100) y sobre rejillas para TEM. Como se ha mencionado las características del tamaño de las NPs son determinados por los parámetros del crecimiento, en este caso se trabajó con una potencia de 15 W y hemos introducido además del Ar, He como gas de agregación para asegurarnos de obtener un tamaño de partícula similar al estudiado hasta el momento con los otros sistemas (10 nm) y aproximadamente la misma densidad de recubrimiento superficial para todas las muestras. Los parámetros que se controlan para este caso son la temperatura del sustrato (TS) y la oxidación. La temperatura de sustrato durante el depósito se ha variado para cada muestra, en un rango que va de TA hasta 773 K cada 373 K. La oxidación controlada de las NPs de Co@Au se realizó dentro de la propia zona de agregación controlando la entrada de aire (0.1 sccm) mediante un controlador de flujo másico durante el depósito. La presión en la zona de agregación durante el depósito fue de  $5.6 \cdot 10^{-3}$  mbar. Las muestras fabricadas se mantuvieron en vacío ( $10^{-6}$  mbar) hasta el momento de hacer la caracterización por SQUID, controlando así el tiempo de exposición al aire.

### 5.2.2 Caracterización morfológica y estructural

Como se ha mencionado anteriormente, los resultados que se presentan aquí son preliminares, a la fecha se siguen realizando las respectivas caracterización morfológica, estructural y magnética.

Siguiendo el mismo procedimiento aplicado para la caracterización morfológica mediante AFM (estadística sobre imágenes de AFM) tratado en el capítulo anterior, se encuentra que las NPs de Co@Au tienen una distribución aleatoria, con un tamaño homogéneo de diámetro medio  $8.2 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$  y no se deforman.

Con respecto a la estructura, las imágenes de HRTEM de la figura 5.2 señalan que se trata de NPs que cuando la temperatura del sustrato (TS) está a TA presentan una estructura cristalográfica cúbica, pero a medida que se incrementa TS (373 a 773 K) los valores patrones de las distancias interplanares se acercan a los valores dados para una estructura hexagonal indicando que probablemente aparece otra fase de Co hexagonal; y la fase cúbica desaparece progresivamente hasta que finalmente a la temperatura de 773 K se presenta solamente la fase hexagonal. De los análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX), se revela la presencia de Co,

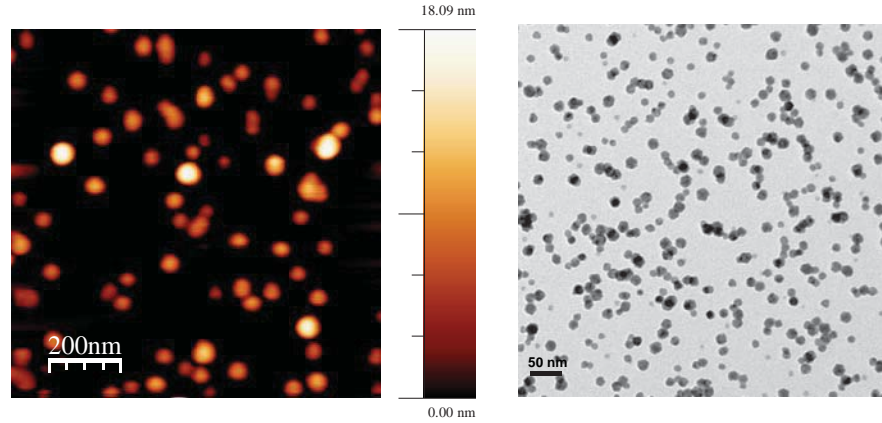


Figura 5.1: panel izquierdo: imagen de AFM de  $1 \mu\text{m}^2$  de NPs de Co@Au sobre Si(100). Panel derecho: imagen TEM sobre rejilla TEM.

Au, O y C. Los resultados preliminares indican una migración no preferencial del Au y el Co hacia la superficie y la oxidación de las NPs, estas imágenes no se muestran aquí.

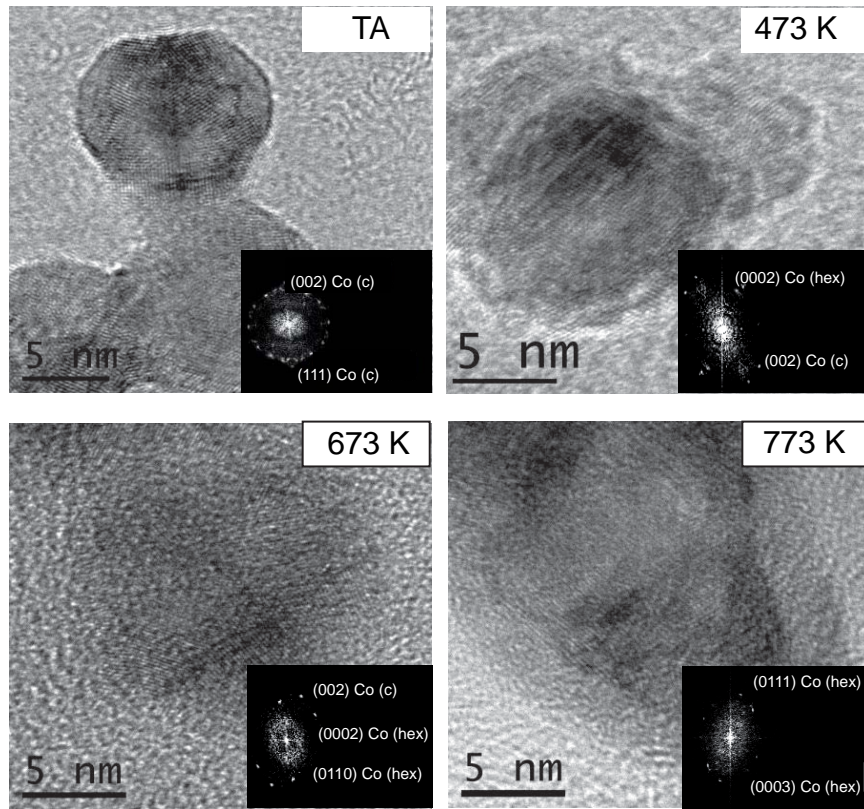


Figura 5.2: imágenes de HRTEM de NPs de Co@Au donde se observan las diferentes fases presentes (Cortesía D. LLamosa).

### 5.2.3 Caracterización magnética

La caracterización magnética de las NPs de Co@Au, se ha realizado en un magnetómetro SQUID. Siguiendo el protocolo descrito en el capítulo 2 se han realizado medidas de imanación ( $M$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) y del campo magnético para cada una de las muestras, los resultados se discuten a continuación.

**Resultados y discusión** En la figura 5.3 se presentan algunas de las curvas de imanación en función de la temperatura para algunas de las muestras medidas enfriando sin campo magnético aplicado ZFC y enfriando con campo magnético aplicado FC. El campo magnético aplicado es de 1.5 kOe. Estas curvas corresponden a una muestra crecida a TA sin fuga y otra también crecida a TA pero con fuga de aire en la zona de agregación. La curva ZFC sin fuga presenta un máximo en torno a 55 K correspondiente a la  $T_B$  y que se corresponde con los valores ya obtenidos en el capítulo anterior para bajos recubrimientos de NPs de Co en matriz de Au (ver figura 4.21). Además a medida que aumenta la temperatura, hay un monótono decrecimiento de las curvas ZFC-FC y la  $T_{irr}$  está probablemente por encima de 300 K.

En el caso de la muestra preparada con fuga de aire en la zona de agregación, el comportamiento de ZFC-FC es diferente. En primer lugar, no se define claramente un valor para la  $T_B$ ; se puede decir que el comportamiento está asociado a una distribución de tamaños. Además no se observa el decrecimiento que se observa en la muestra preparada sin fuga. En este caso la  $T_{irr}$  está claramente en torno a 120 K. Este comportamiento no se observó en las medidas realizadas en muestras de NPs de Co para altos y bajos recubrimientos en la matriz de Au mostradas en la figura 4.21 del capítulo anterior. Las diferencias observadas en el comportamiento de la curva ZFC y FC puede asociarse a la oxidación parcial de las NPs de Co@Au. Se observa que la muestra crecida con fuga presenta un valor de imanación inferior, lo que indica que está presenta un grado de oxidación mayor al compararse con la muestra fabricada a TA.

Para profundizar en este aspecto, se realizaron medidas de magnetización en función del campo a 10 K en ZFC y FC para cada una de las muestras, siguiendo el protocolo ya señalado. En la figura 5.4 se presentan algunos de los resultados donde se observan diferencias importantes relacionadas con la temperatura del depósito. Más específicamente, se observa que los ciclos correspondientes a ZFC son simétricos en todos los casos y las curvas FC se desplazan en la dirección del campo aplicado, lo cual da cuenta de la presencia de anisotropía de canje unidireccional. La muestra depositada a TA presenta un valor de desplazamiento sensiblemente menor a todos los demás casos ( $H_{EB} = 21$  Oe), lo que indica que la muestra se ha oxidado, pero en un grado menor comparada con los ciclos a 373, 573 y 773 K. Lo que apoya esto, es el hecho de que la remanencia y la coercitividad aumentan en los ciclos FC respecto de los ciclos ZFC confirmando la idea de un grado de oxidación menor. En la muestras depositadas a temperaturas diferentes a TA, el ciclo FC presenta un importante incremento de la imanación a remanencia, debido a la estabilización magnetotérmica proporcionada por la anisotropía de canje, mientras que la imanación a remanencia del ciclo ZFC es menor.



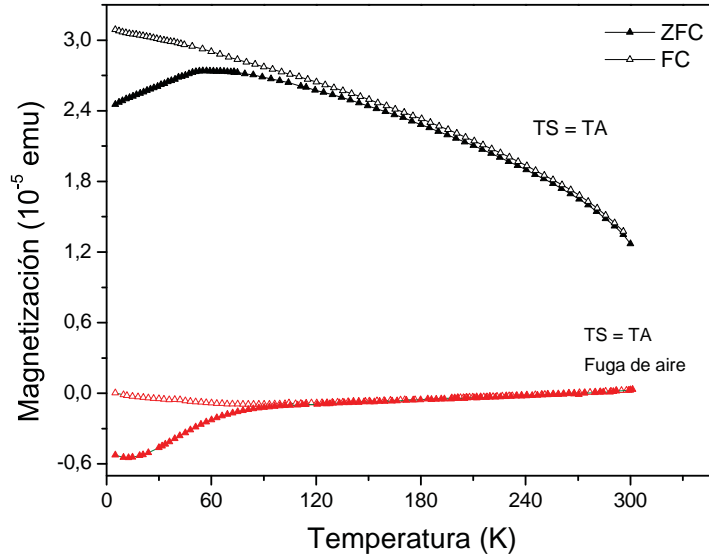


Figura 5.3: curvas de la evolución de la magnetización con la temperatura sin campo de enfriamiento (ZFC) y con campo de enfriamiento (FC) para NPs de Co@Au.

Por otra parte, también hay que destacar el hombro de los ciclos medidos en FC para las muestras correspondientes a la temperatura de depósito de 373 K y que aparece señalado en la figura 5.4 del panel superior derecho; este comportamiento es similar al obtenido por Dobrynin y et al.[36] para agregados de Co ensamblados con diferentes grados de oxidación. Ellos asocian este comportamiento a la presencia de agregados no oxidados, los cuales no interactúan mucho con agregados oxidados. En este caso la curva resultante es una superposición de dos curvas de histéresis independientes: una procedente de agregados de Co puro y otra procedente de agregados oxidados [37]. Por otra parte, mientras que en la muestra a TA, la imanación de saturación,  $M_s$  de la curva FC es ligeramente inferior a la  $M_s$  en ZFC, en los otros casos no lo es, probablemente se deba a la presencia de agregados oxidados, donde la fase FM aumente y la fase AFM disminuya, conduciendo a un anclaje del FM en la dirección del campo de enfriamiento [36]. Este efecto está ausente en la muestra a TA, indicando que solamente unos pocos agregados oxidados están presentes a esa temperatura de crecimiento. En la figura 5.5 se resume el comportamiento de la imanación a remanencia en función de la temperatura de depósito para las diferentes muestras fabricadas.

Se observa que para temperaturas de depósito inferiores a 473 K los valores no siguen una tendencia definida, sin embargo hay una tendencia creciente de  $M_r/M_s$  con la temperatura de depósito para valores por encima de 473 K.

En la figura 5.6 se comparan los ciclos de magnetización obtenidos a 10 K para las muestras crecidas a TA pero introduciendo una fuga de aire en la zona de agregación durante la fabricación. Las curvas presentan también el hombro, similar al comportamiento de la muestra preparada a 373 K y el cual aparece señalado en la misma figura. Al comparar el ciclo de esta muestra con el ciclo de la muestra fabricada a TA pero sin fuga de aire, se observa el desplazamiento en el ciclo FC indicado un grado de oxidación mayor.

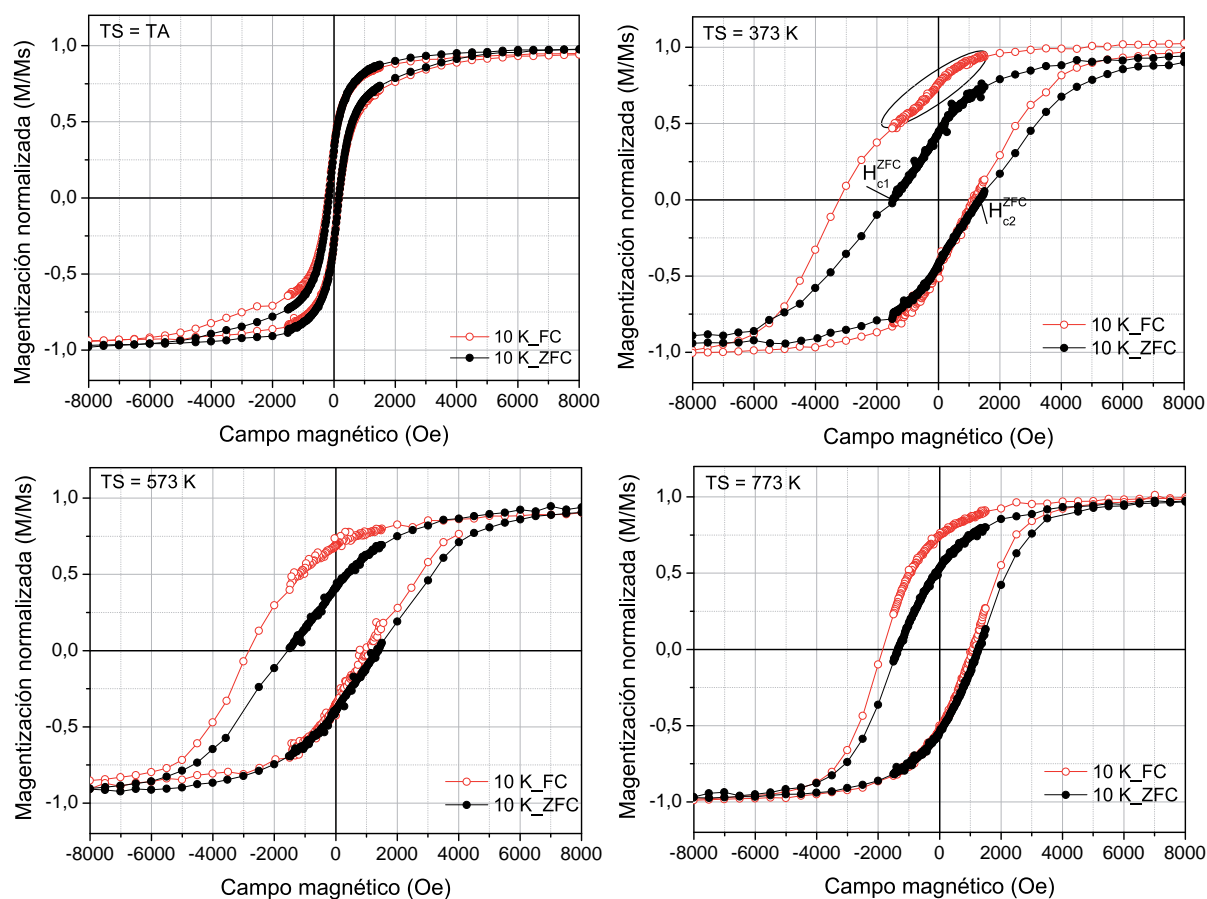


Figura 5.4: ciclos de histéresis a  $T = 10$  K (ZFC y FC) para NPs de Co@Au a diferentes temperaturas de depósito.

Se han realizado medidas de imanación en función del campo a 300 K para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de depósito; en la figura 5.7 se muestran algunos de los ciclos obtenidos. Como se ha mencionado anteriormente, el tamaño medio de partícula obtenido es de  $\sim 9$  nm, es decir que el valor está muy próximo o igual al límite superparamagnético por lo que no se debería observar ferromagnetismo, caso contrario al de las NPs embebidas en la matriz de Au estudiadas en el capítulo anterior. En el inset de la figura 5.7 se muestra que los ciclos presentan un campo coercitivo que aumenta ligeramente con la temperatura y en este caso va desde 40 a 95 Oe, al igual que presentan remanencia.

La anisotropía de canje es una anisotropía unidireccional que aparece en FM híbridos y que se puede explicar a grandes rasgos como la interacción que existe entre los espines de la intercara que forman un FM y un AFM [38]. Como se puede ver en la representación ideal diseñada por Nogués y Schuller y presentada en la figura 5.8, la interacción se produce por el torque ejercido por los espines del material AFM sobre los espines de la intercara del FM cuando el sistema se enfría con campo aplicado por debajo de la temperatura de Néel del AFM [39].

El desplazamiento, el cual es una medida del campo de anisotropía de canje se muestra en



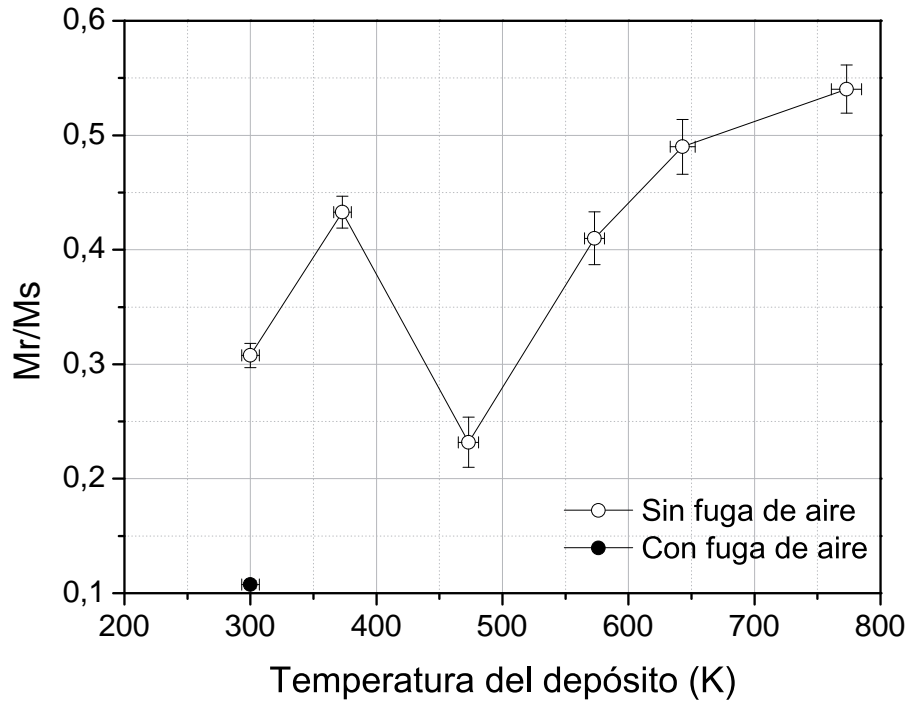


Figura 5.5: evolución de la imanación a remanencia para las NPs de Co@Au a diferentes temperaturas del sustrato tomados de los ciclos a 10 K (ZFC).

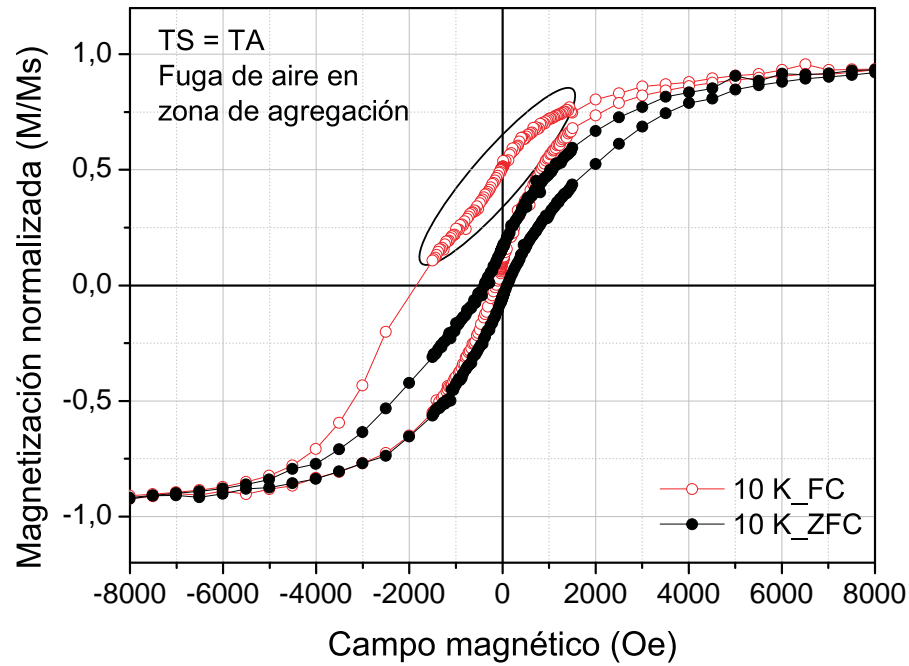


Figura 5.6: curvas de la evolución de la magnetización con el campo a  $T = 10$  K (ZFC y FC) para NPs de Co@Au cuando se introduce una fuga de aire en la zona de agregación durante el depósito.

la figura 5.4 y puede definirse como:

$$H_{c1}^{FC} - H_{c1}^{ZFC} \quad (5.1)$$

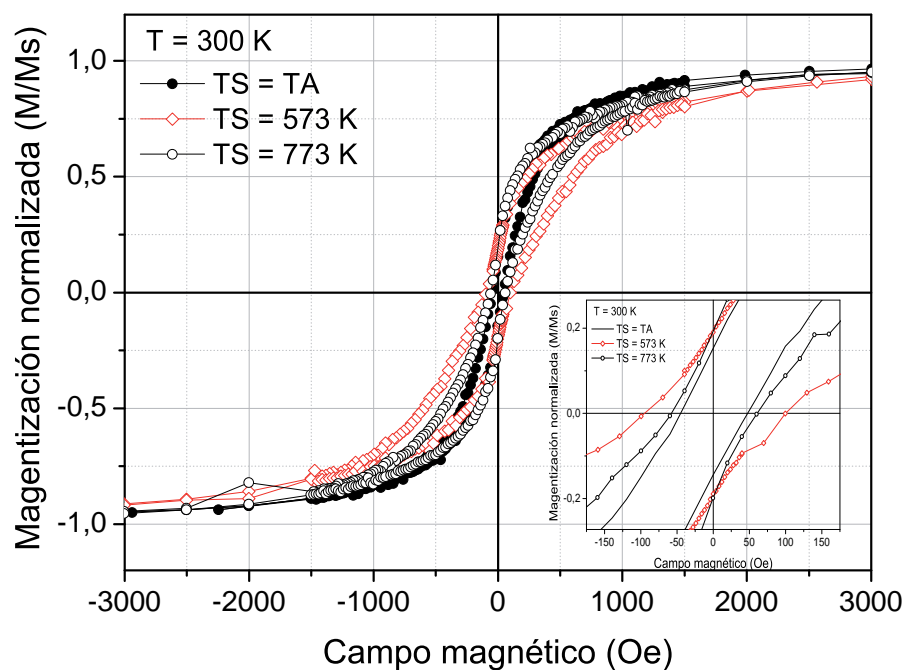


Figura 5.7: curvas de la evolución de la magnetización con el campo a  $T = 300$  K para NPs de Co@Au para las diferentes temperaturas de depósito.

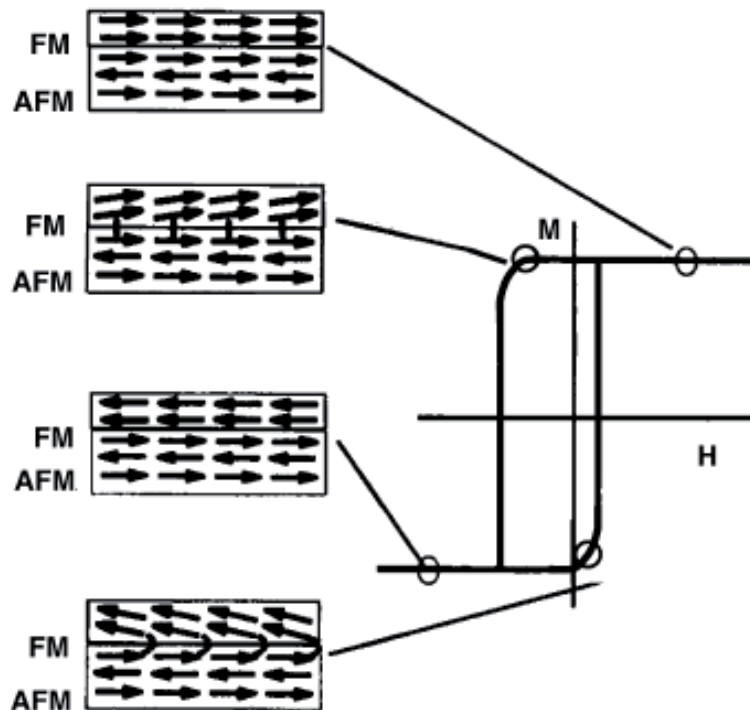


Figura 5.8: diagrama esquemático de la configuración de espines del acoplamiento FM-AFM para los diferentes estados del desplazamiento en la curva de histéresis (review de Nogués y Shuller [40]).

La otra cantidad de interés es el desplazamiento de la parte correspondiente al retorno de la curva FC con respecto a la curva ZFC definida como:

$$\Delta = H_{c_2}^{FC} - H_{c_2}^{ZFC} \quad (5.2)$$

Los valores del desplazamiento de canje EB para cada una de las muestras se ha representado en la figura 5.9. Primero hay que observar la ausencia de un marcado EB para la muestra crecida a TA como ya se mencionó anteriormente, ya que la anisotropía de canje solamente puede aparecer cuando se alinean los espines del óxido AFM bajando la temperatura de la muestra por debajo de la temperatura de Néel. En segundo lugar, la tendencia de la curva en la figura 5.9 lo que nos permite interpretar es que el volumen FM de las NPs de Co incrementa con la temperatura de depósito y hay una disminución de la fase AFM de CoO, lo que se traduce en la reducción del EB y del campo  $H_c$  como una función de TS excepto para el punto a TA que tiene un comportamiento anómalo, como se ve en las figuras 5.9 y 5.10. Nos damos cuenta que la temperatura juega un papel importante y lo que ocurre es que las NPs se oxidan menos al aumentar la temperatura de depósito durante la fabricación.

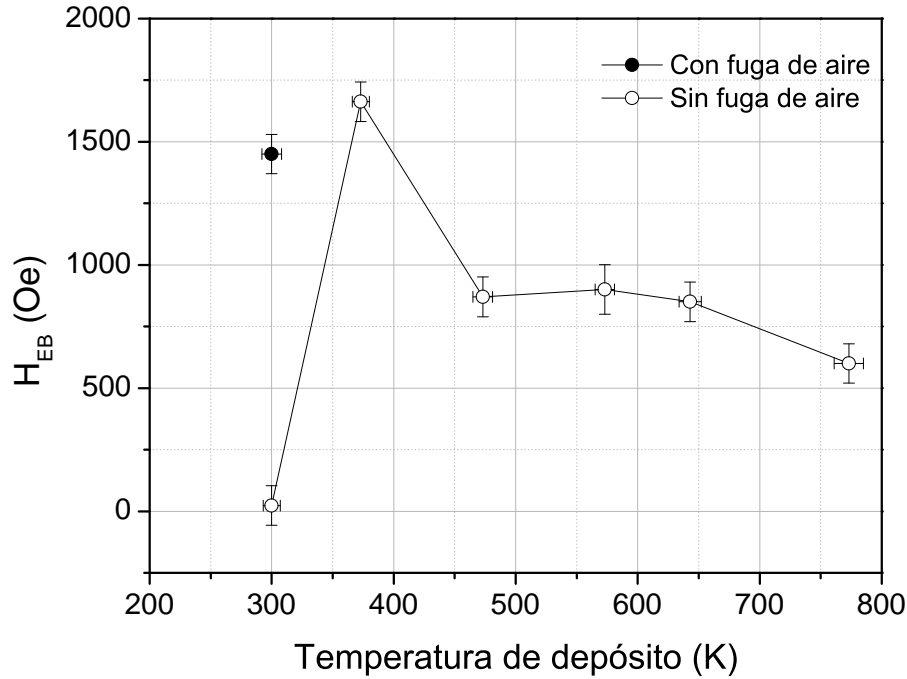


Figura 5.9: evolución del campo de EB para las NPs de Co@Au a diferentes temperaturas del sustrato tomados a 10 K.

Teniendo en cuenta el análisis de los resultados a partir de los ciclos de magnetización, se puede deducir que el cambio de temperatura del sustrato durante el crecimiento de NPs de Co@Au induce un cambio importante en las propiedades magnéticas de las NPs. La presencia de EB en dichas muestras induce a pensar que la oxidación ha sido mayor en la muestra preparada

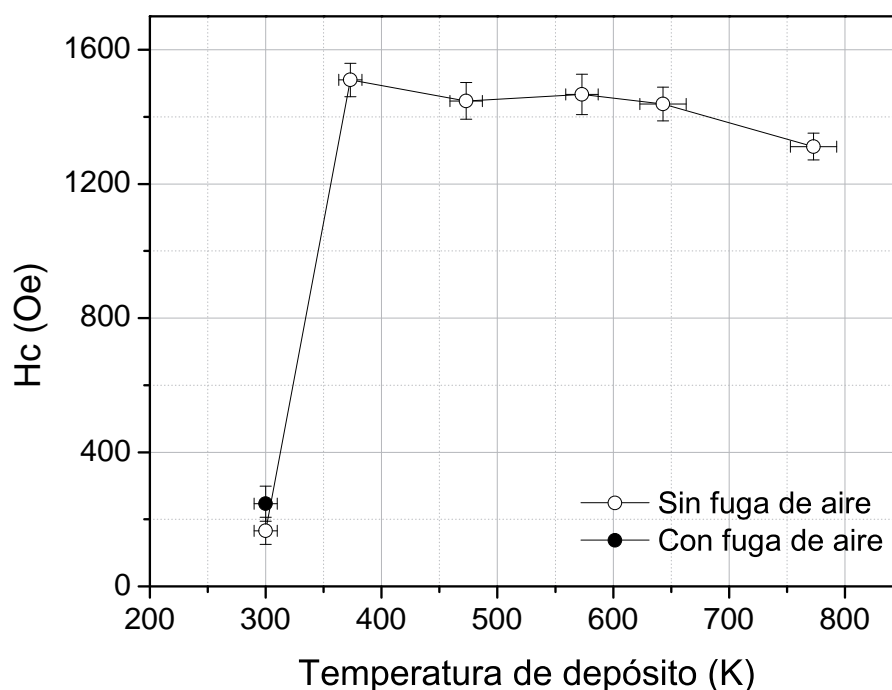


Figura 5.10: evolución del campo coercitivo para las NPs de Co@Au a diferentes temperaturas de depósito tomadas a 10 K (ZFC).

con temperatura de depósito de 373 K y la preparada con fuga de aire en la zona de agregación. En estas muestras el efecto de anclaje de los espines del FM a causa del alineamiento AFM resulta más efectiva. Podría tratarse de la existencia de un sistema granular con estructura C/S (Co@Au FM-óxido AFM).

## 5.3 Nanopartículas de Co embebidas en una matriz dieléctrica

### 5.3.1 Detalles experimentales

Al igual que en el capítulo anterior, el depósito de NPs de Co embebidas en una matriz dieléctrica se ha hecho combinando el uso de una fuente de agregados (ICS) de Oxford Research Applied, y un sistema de ultra alto vacío (UHV), equipado con un magnetron sputtering, estos ya se han descrito en la sección 2.2 del capítulo 2. En este caso también se emplearon sustratos de Si de 5 mm × 5 mm desgasificados durante 30 minutos en UHV a una temperatura de 423 K. En todos los casos se espera que el sustrato estuviera a TA para realizar el depósito de NPs Co y de SiO<sub>1.8</sub>. Para las NPs de Co, se usaron las mismas condiciones mencionadas en la tabla 4.1, mientras que para el SiO<sub>1.8</sub> el depósito se realizó por pulverización catódica en modo RF utilizando un blanco de SiO<sub>2</sub>. La potencia aplicada al magnetron fue de 150 W y la velocidad de depósito 9 Å.min<sup>-1</sup> (determinada por reflectividad de rayos X sobre muestras seleccionadas). La determinación de la composición del SiO<sub>1.8</sub> se obtuvo por espectroscopía de fotoemisión de rayos X en una muestra de referencia. Para toda la serie de muestras fabricadas, al igual que

para los otros sistemas se fabricaron muestras de referencia para determinar la densidad de recubrimiento y el tamaño de las NPs por AFM.

La estructura multicapa fue crecida por depósito secuencial de  $\text{SiO}_{1.8}$  y NPs de Co. La primera capa de NPs de Co se depositó después del depósito de una capa de 10 nm de  $\text{SiO}_{1.8}$  sobre el sustrato de Si(100), seguida de otra capa de  $\text{SiO}_{1.8}$  de espesor nominal 10 nm. Esta secuencia se repitió hasta completar el depósito de 4 capas de NPs de Co. En la figura 5.11 se muestra el esquema de la estructura de las muestras preparadas.

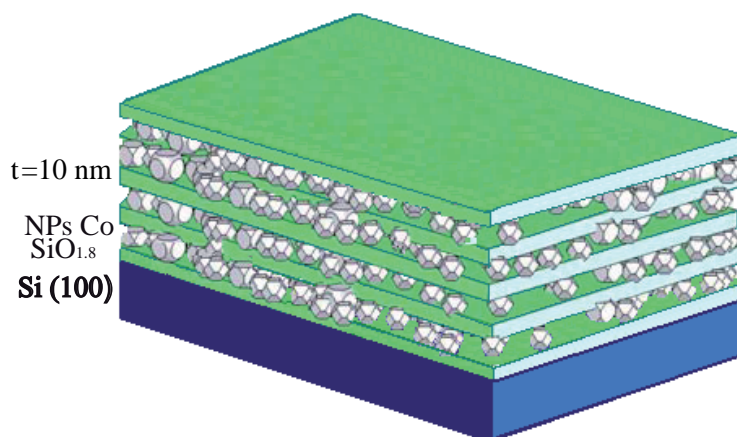


Figura 5.11: esquema de las muestras fabricadas de NPs de Co embebidas en una matriz dieléctrica de  $\text{SiO}_{1.8}$ .

### 5.3.2 Caracterización morfológica y estructural

Las medidas de AFM se han realizado nuevamente utilizando el sistema de Cervantes AFM equipado con el “Dulcinea” de la electrónica de Nanotec Electrónica y el análisis de las imágenes ha sido realizada mediante una combinación de los software WSxM de Nanotec e ImageJ. Las imágenes se tomaron en el llamado modo *tapping* o dinámico.

Como ya denotamos anteriormente, para este sistema en particular se han fabricado una serie de muestras donde la concentración en volumen se ajustó controlando la densidad de NPs con el tiempo de depósito. Esta densidad se calculó a partir del número de eventos por capa obtenidos de las imágenes de AFM de muestras de referencia crecidas antes de cada muestra. Se hicieron depósitos con densidades de recubrimiento superficial aproximadamente de 12 %, 24.6 %, 33 % y 38 % y cuyas concentraciones respectivas en volumen son 0.6 %, 3.0 %, 6 % y 10 %, con el fin de estudiar la influencia de la concentración de Co en las propiedades ópticas, magneto-ópticas y magnéticas.

A continuación presentamos únicamente los resultados obtenidos con una densidad de NPs de aproximadamente 100 NPs por  $\mu\text{m}^2$  que corresponde a una concentración en la superficie de cerca de 3 % y una concentración en volumen de 1 %.

Puede observarse en la figura 5.12 que las NPs de Co están distribuidas aleatoriamente en

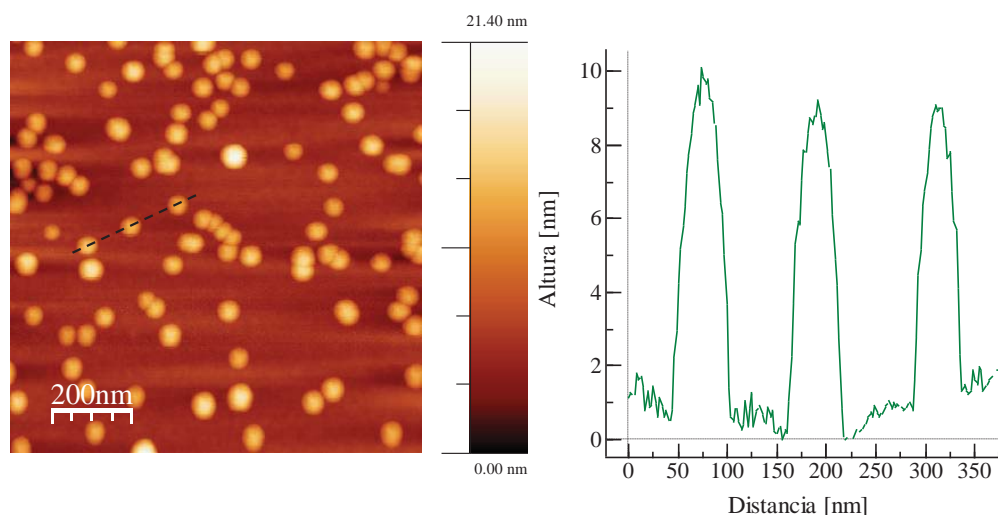


Figura 5.12: izquierda: imagen de NPs de Co depositadas sobre Si(100) en un área barrida de  $1 \mu\text{m}^2$ . Derecha: perfil de alturas de la línea marcada en la imagen derecha.

la superficie del sustrato y con la distribución de tamaños similar a la obtenida en el capítulo 4 donde la altura promedio es de  $\sim 10$  nm.

Adicionalmente, se han realizado medidas de TEM de NPs depositadas sobre rejillas, una de las imágenes se muestra en la figura 5.13, donde se observa una distribución aleatoria de las NPs de diámetro promedio  $\sim 10$  nm.

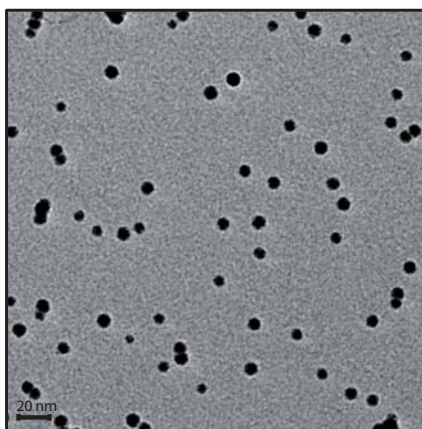


Figura 5.13: imagen TEM de NPs de Co depositadas sobre una rejilla, muestra de referencia para la multicapa de  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ .

También se realizaron medidas de TEM y HRTEM para el sistema multicapa  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$  cubiertas con una capa adicional de  $\text{SiO}_{1.8}$  de 10 nm de espesor para evitar la exposición de las partículas al aire. La preparación de la sección transversal del sistema multicapa se realizó en un equipo con un sistema de doble haz (electrones/iones) [41] con la colaboración del Dr. Jordi Llobet Sixto del grupo de Ingeniería de Nanofabricación y Nanolitografía del Instituto de Microelectrónica de Barcelona IMB-CNM del CSIC).

En la imagen de la figura 5.14 se pueden distinguir las diferentes capas del sistema, donde se han indicado las capas de NPs de Co en la matriz. La distribución del NPs es aleatoria, como se ha observado en las imágenes de AFM y las de TEM planar en NPs depositadas sobre rejillas de TEM (figura 5.13).



Figura 5.14: sección transversal de multicapas de  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$  cubiertas con una capa protectora de 10 nm de espesor de  $\text{SiO}_{1.8}$ .

La mayoría de NPs están bien separadas unas de otras como se esperaba por los resultados ya presentados en el capítulo anterior y la inmersión de NPs en la matriz de  $\text{SiO}_{1.8}$  no cambia la distribución de las NPs. Se presenta también un zoom de una NP de Co embebida en la matriz de  $\text{SiO}_{1.8}$  en la figura 5.15. Los análisis estructurales indican que estas NPs tienen un núcleo con una estructura preferentemente hexagonal rodeada por una corteza no homogénea de óxido de Co de estructura cúbica.

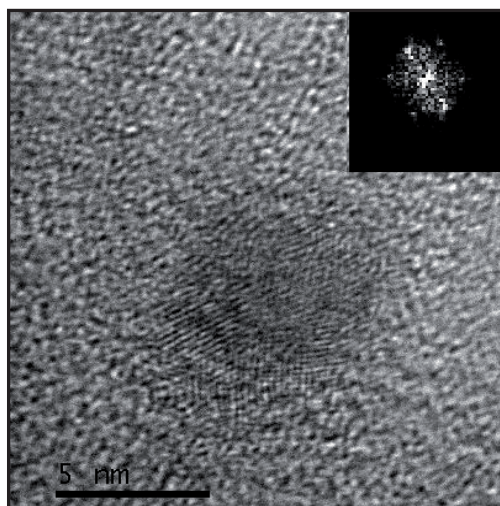


Figura 5.15: imagen HRTEM que muestra los detalles de una NP de Co del sistema multicapa de la figura 5.14 rodeada por  $\text{SiO}_{1.8}$ .

### 5.3.3 Caracterización magnética

La caracterización magnética de las NPs de Co embebidas en una matriz de  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ , se ha realizado en un magnetómetro (SQUID) ya descrito en la sección 2.5. El campo magnético se



aplica paralelamente a la superficie de la muestra y las muestras fueron desmagnetizadas antes de las medidas. La imanación en función del campo se realizó a TA y a 10 K en el rango de  $H = \pm 50$  kOe. La evolución de la magnetización con la temperatura se midió aplicando un campo magnético de 1.5 kOe en el rango de 5 a 300 K. La contribución diamagnética procedente de los sustratos de Si ha sido cuidadosamente restada.

**Resultados y discusión** La figura 5.16 representa el ciclo de histéresis medido a TA. Un zoom del campo magnético cerca del cero reveló un campo coercitivo pequeño de 1 a 2 Oe ( $10^{-4}$  T) (ver inset en la figura 5.16). Es probable que tal campo coercitivo esté cerca del campo remanente de los bobinas del instrumento SQUID y que indique que las NPs sean superparamagnéticas [42]. Esto se confirma por el buen ajuste entre los datos experimentales y la función de Langevin que se muestra en la figura 5.17.

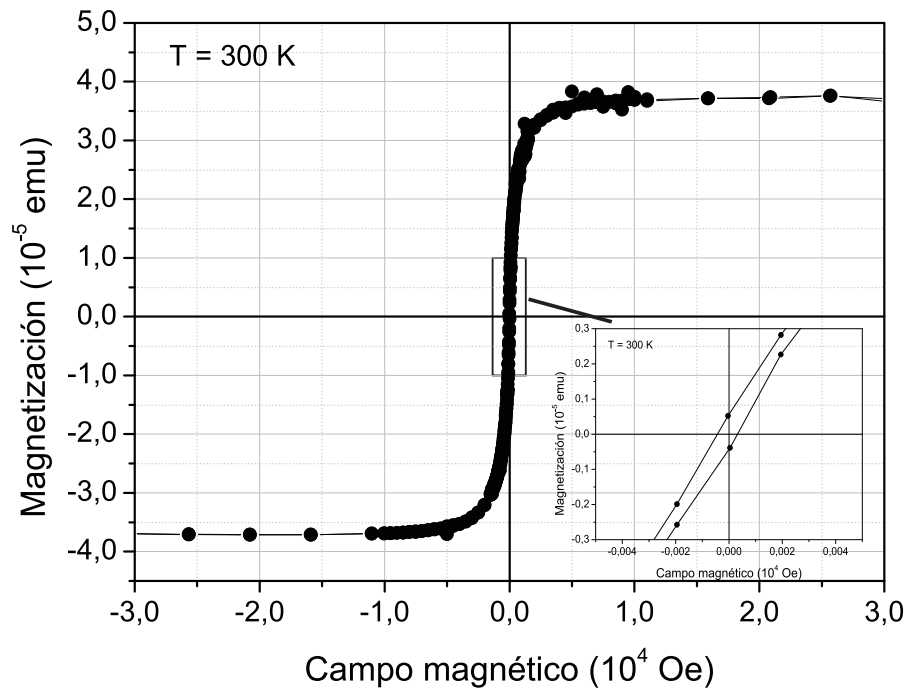


Figura 5.16: curvas de histéresis de multicapas de  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$  recubiertas con una capa adicional de  $\text{SiO}_{1.8}$  con 10 nm de espesor como recubrimiento protector; inset: región ampliada correspondiente a la zona marcada en la figura.

El ajuste se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito por Y. Shiratsuchi, et. al. [43] y asumiendo un momento magnético atómico de  $1.63 \mu\text{B}$  [44] que corresponde al Co fcc. Esto indica claramente que la mayoría de las partículas se comportan como entidades individuales y que la coalescencia de NPs que produciría agregados más grandes con una respuesta ferromagnética clara a TA es despreciable aquí. Por otro lado debe notarse que, teniendo en cuenta la constante de anisotropía para el Co fcc que se asume que es la fase estable para los agregados pequeños [45], el límite superparamagnético que se espera para las partículas es de 9 nm [46] es decir, ligeramente inferior a las dimensiones medias obtenidas aquí (el  $h_{med} = 10.3$  nm,  $d_{med} =$

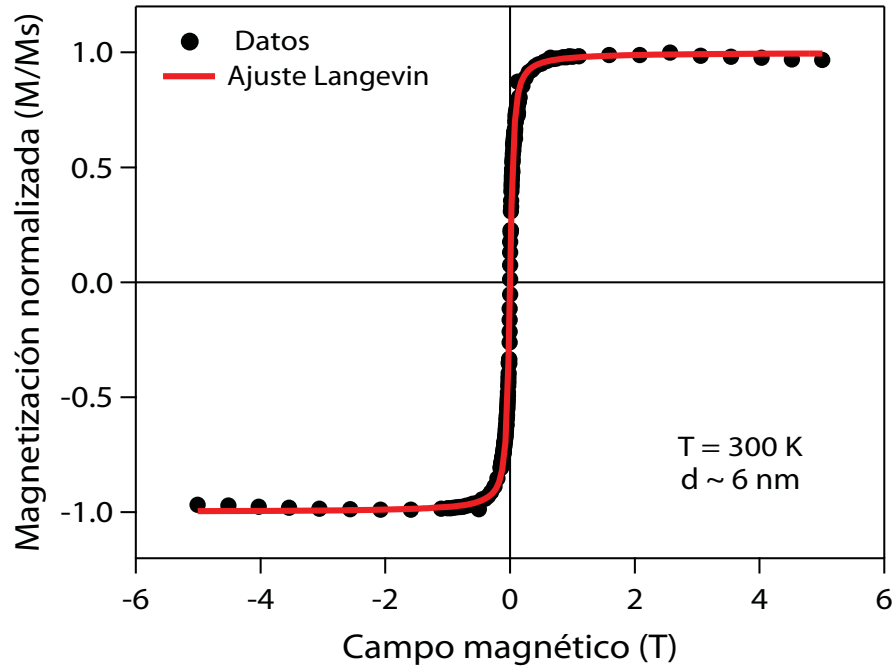


Figura 5.17: ciclo de histéresis a 300 K ajustado a la función de Langevin para NPs de Co en la matriz de  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ .

9.6 nm). Por consiguiente la respuesta ferromagnética es, en principio, la esperada a TA para la mayoría de NPs. Por lo tanto el comportamiento superparamagnetico observado en la figura 5.16, indica que el diámetro efectivo FM es más pequeño que el diámetro físico de las NPs. Asumiendo que son entidades esféricas, el volumen efectivo extraído del ajuste de los datos por la función de Langevin da un diámetro de aproximadamente 6 nm que está por debajo del límite del superparamagnetico para agregados de Co a TA, confirmando la reducción del tamaño FM efectivo de las NPs. Como se mencionó anteriormente, el ajuste de Langevin se ha realizado asumiendo un momento magnético atómico de  $1.63 \mu\text{B}$  que corresponde al momento magnético de Co fcc. Aunque consideramos que este momento magnético atómico podría estar cerca del esperado para las NPs estudiadas aquí, el ajuste con la función de Langevin tiene que ser considerado como una aproximación.

Más en profundidad se ha extraído información de las medidas de SQUID realizadas a bajas temperaturas como se observa en la figura 5.18 donde se muestran las medidas de magnetización en función de la temperatura en el rango de 5 a 300 K con enfriamiento a la muestra sin y con campo magnético aplicado (ZFC-FC). Se observa la ausencia de una temperatura de bloqueo clara en el máximo de la curva  $M_{ZFC}$ , la cual es sustituida por un máximo ancho de  $M_{ZFC}$  a  $T_{max}$  alrededor de 250 K y una irreversibilidad magnética entre las curvas FC y ZFC. El comportamiento observado revela el progresivo bloqueo de los momentos de las NPs, con una distribución de temperaturas de bloqueo  $T_B$  que refleja una distribución de las barreras de energía de anisotropía (principalmente determinado por la distribución de tamaño de partícula). Por hacer una comparación, en la figura 5.18 derecha, se muestran las curvas ZFC y curvas de

FC medidas para NPs de Co embebidas en la matriz de Au con una densidad de recubrimiento de NPs de Co similar al usado en la muestra estudiada aquí; la temperatura de irreversibilidad tiene un valor de  $T_{irr} = 200$  K, típico de partículas monodominio caracterizadas por un régimen superparamagnético a temperaturas altas, y un régimen bloqueado para  $T < T_{max} = 50$  K, la temperatura del máximo en  $M_{ZFC}$  (como el esperado para NPs de Co de diámetros cerca de 10 nm).

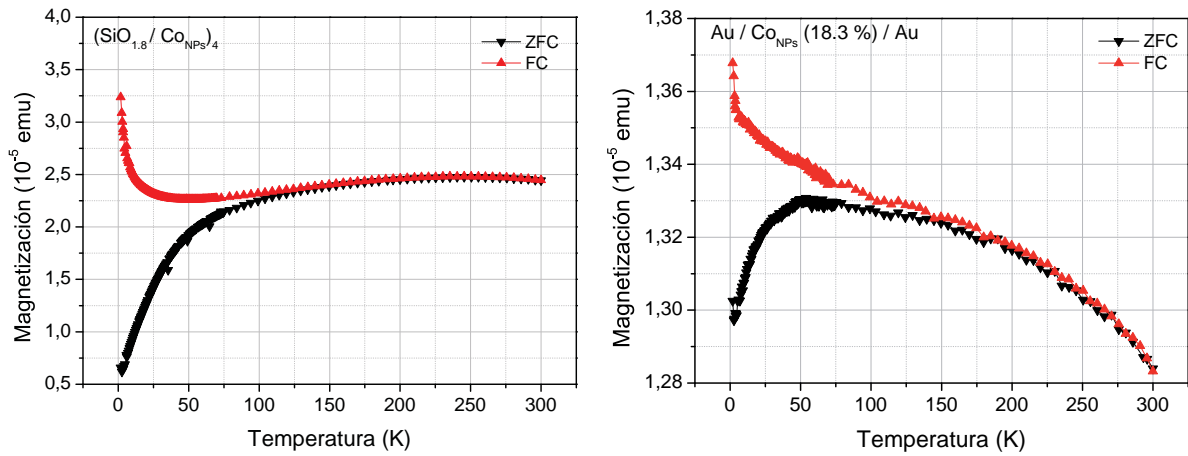


Figura 5.18: panel izquierdo: curvas de la evolución de la magnetización con la temperatura sin campo de enfriamiento (ZFC) y con campo de enfriamiento (FC) para las NPs de Co embebidas en la matriz  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ ; Panel derecho: curvas de la evolución de la magnetización con la temperatura para NPs de Co embebidas en una matriz de Au para un recubrimiento similar.

El ancho pico que se observa en figura 5.18 de la izquierda probablemente indica una distribución grande de tamaños magnéticos para las NPS embebidas en la matriz de óxido de silicio en contradicción con el tamaño físico obtenido de las medidas de AFM y de TEM. Por otro lado, el tamaño magnético efectivo reducido obtenido del ajuste con la función de Langevin de la figura 5.16 junto con la distribución ancha de temperaturas de bloqueo es compatible con una oxidación de la región más externa de las partículas. Una distribución de espesores de las cortezas induciría una distribución de tamaños efectivos y a una distribución de temperaturas de bloqueo. Para verificar la posible oxidación de las NPs, se realizaron medidas de ciclos en ZFC y FC a una temperatura de 10 K los cuales se muestran en la figura 5.19.

Como puede observarse en la figura 5.19, se puede medir un EB relativamente pequeño de alrededor de 70 Oe. Debe mencionarse que en el caso de NPs de Co embebidas en Au, no se observa EB, lo que permite descartar la oxidación de las NPs durante su formación en la fuente de agregados (ICS). Este pequeño EB representa una situación intermedia entre la no-observación de EB reportada para NPs de Co embebidas en  $\text{SiO}_2$  [47] y el EB fuerte observado en las NPs C/S de Co-CoO [48, 49]. Los diferentes valores de EB podrían estar asociados a los procesos de fabricación de las muestras; en nuestro caso el depósito de las NPs de Co y la matriz de óxido de silicio se hizo secuencialmente, mientras que Qiang et al. [47] lo han hecho co-depositando las NPs de Co y la matriz. Otra explicación podría ser la reactividad de la matriz que depende de la estequiometría del óxido de silicio. No obstante, mostramos con este estudio

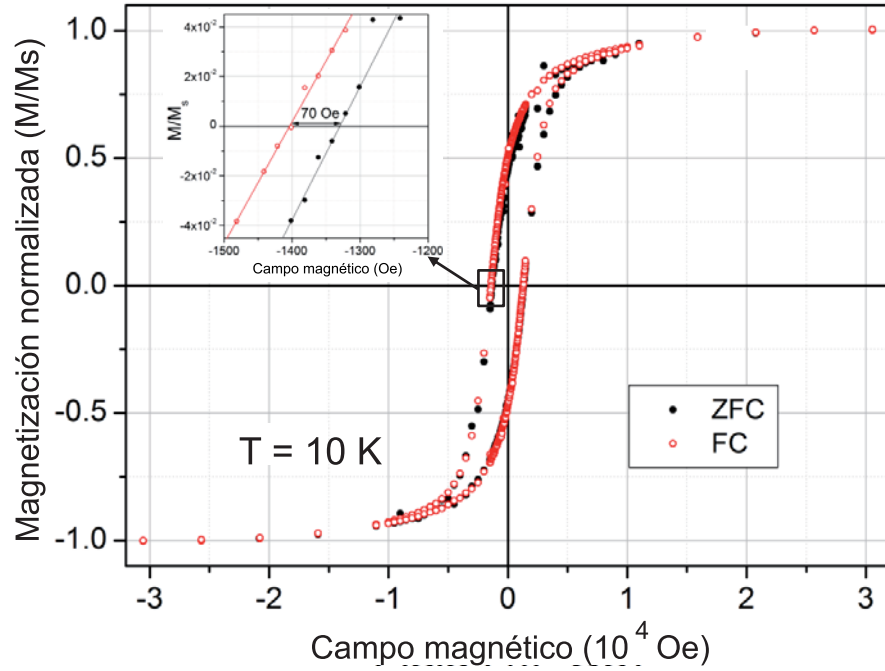


Figura 5.19: ciclos de histéresis normalizados, tomadas sin campo de enfriamiento(ZFC) y con campo de enfriamiento (FC); inset: zoom de la las ramas negativas de los ciclos de histéresis donde se puede observar el EB.

que es posible embeber las NPs de Co en una matriz de óxido de silicio y que presentan EB.

Al igual que como se aplicó en el capítulo anterior el modelo de Stoner-Wohlfarth [50], en este caso bajo las mismas consideraciones, se muestra en la figura 5.20 el ciclo de histerésis medido en ZFC que se ha normalizado a la magnetización de saturación ( $M_s$ ) como una función del campo reducido  $h$ , definido como  $h = HM_s/2K$ , donde  $H$  es el campo magnético aplicado y  $K$ , la constante de anisotropía cristalina. El valor de  $M_s$  se asume que corresponde al Co hcp [51] corregido por el momento magnético atómico reducido del Co fcc [43]. La constante de anisotropía  $K$  se toma como  $2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$  ( $10^5 \text{ J/m}^3$ ) [44]. Con esta normalización se extraen los valores de la imanci3n de remanencia y de la coercitividad reducida de  $M_r = \pm 0.45$  y la coercitividad  $h_c = \pm 0.44$ .

Puesto que los valores te3ricos y experimentales considerando el modelo de Stoner-Wohlfarth son muy pr3ximos, podemos concluir que este sistema est3 conformado por un arreglo de part3culas orientadas aleatoriamente, no ineractuentes y con anisotrop3a uni3xica. El valor reducido de  $M_r$  aqu3 es probablemente debido a las NPs muy peque1as que no se bloquean a 10 K.

Es importante resaltar que los resultados obtenidos para este sistema est3n en buen acuerdo con los estudios presentados por Fermento et. al. [52] en lo que se refiere a la caracterizaci3n 3ptica y magneto-3ptica. En este trabajo se asume que las NPs tienen una estructura tipo C/S. Las simulaciones de los 3ndices de refracci3n y de los coeficientes magneto-3pticos reproducen los resultados experimentales y soportan la estructura sugerida por las medidas magn3ticas presentadas aqu3. Los resultados experimentales se ajustan bien asumiendo un n3cleo FM de di3metro 7-8 nm y una corteza de 3xido de espesor 1-2 nm. Por otra parte, se observa un

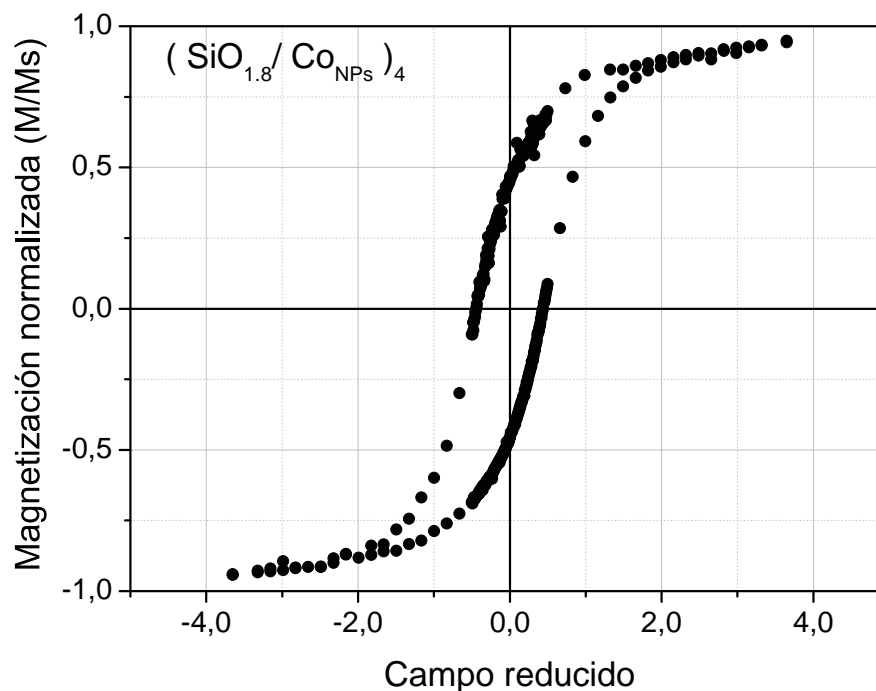


Figura 5.20: evolución del ciclo de histéresis ZFC normalizado a la imanación de saturación como una función del campo reducido para el sistema  $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ .

incremento gradual en la actividad magneto-óptica como una función de la concentración de NPs de Co para los recubrimientos mencionados anteriormente.

## 5.4 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado dos sistemas que difieren en la forma de fabricación y de los elementos constitutivos pero que tienen en común la formación de una estructura tipo C/S.

En el primer sistema usando una fuente de agregados (ICS) se fabricaron nanoestructuras tipo C/S de  $\text{Co@Au}$  y los depósitos se realizaron a diferentes temperaturas sobre Si y rejillas para TEM. Las imágenes por AFM y TEM muestran que estas NPs tienen un diámetro promedio de 8.9 nm y no sufren deformación al depositarse sobre la superficie. Un análisis detallado de imágenes por HRTEM indican un cambio de estructura en las NPs de fcc a hcp dependiendo de la temperatura de depósito. Los análisis de energía dispersiva de rayos X dan evidencia de una migración no preferencial del Au hacia la superficie, sumada a una oxidación de las partículas. En nuestro caso, al tener un blanco con menos contenido de Au nos permite reducir el espesor de la capa externa o S de Au y queda demostrado que en estas condiciones las NPs se oxidan. Las curvas de histéresis muestran que EB decrece cuando la temperatura del depósito incrementa, por tanto, la difusión del Au hacia la superficie es baja o nula y no impide la oxidación de las NPs.

El valor medio de  $T_B$  para las muestras con temperaturas de fabricación diferentes a las

fabricadas a temperatura ambiente no se define claramente, esto esta asociado a la distribución de tamaños de partículas en el sistema. También se observa que la temperatura de depósito influye en el campo de EB y la coercitividad. El EB es mayor en todas las muestras al comparar con la muestra fabricada a temperatura ambiente y con la muestra fabricada con fuga de aire en la zona de agregación.

El segundo sistema corresponde a NPs de Co embebidas en una matriz de óxido de silicio para el cual se puede concluir de la caracterización morfológica y estructural que se trata de NPs esféricas que tienen un aterrizaje suave sobre la superficie del sustrato y que están distribuidas aleatoriamente dentro de la matriz. A partir del análisis de imágenes de HRTEM se observa que las NPs presentan una estructura donde el núcleo es hexagonal y una corteza con estructura cúbica que puede ser no homogénea. La caracterización magnética revela que cuando las NPs están embebidas en la matriz dieléctrica son superparamagnéticas a temperatura ambiente. A más bajas temperaturas presentan un moderado EB. Las medidas magnéticas son compatibles con nanopartículas independientes con anisotropía uniáxica y monodominios. Se infiere una estructura C/S con una corteza de  $\sim 2$  nm.

## Bibliografía

- [1] E. Prodan and P. Nordlander, “*Structural Tunability of the Plasmon Resonances in Metallic Nanoshells*” *Nano Letters* **3** (4) 543–547 (2003).
- [2] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, “*Synthesis of thiol derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (7) 801–802 (1994).
- [3] A. C. Templeton, S. Chen, S. M. Gross and R. W. Murray, “*Water-Soluble, Isolable Gold Clusters Protected by Tiopronin and Coenzyme A Monolayers*” *Langmuir* **15** (1) 66–76 (1999).
- [4] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues, “*Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*” *Nature* **423** (6942) 850–853 (2003).
- [5] J. Bansmann, S. Baker, C. Binns, J. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Davila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. Trohidou, J. Tuaillon and Y. Xie, “*Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*” *Surface Science Reports* **56** (6-7) 189 – 275 (2005).
- [6] J. M. Qiu and J. P. Wang, “*Tuning the Crystal Structure and Magnetic Properties of FePt Nanomagnets*” *Advanced Materials* **19** 1703 (2007).
- [7] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas and N. M. Markovic, “*Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability*” *Science* **315** (3D5811) 493–497 (2007).
- [8] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White and S. Sun, “*Dumbbell-like Bifunctional AuFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*” *Nano Letters* **5** (2) 379–382 (2005). PMID: 15794629.
- [9] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter and C. J. O’Connor, “*Gold-Coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Field-Induced Self-Assembly*” *Journal of Solid State Chemistry* **159** (1) 26 – 31 (2001).
- [10] M. Chen, S. Yamamuro, D. Farrell and S. A. Majetich, “*Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications*” *Journal of Applied Physics* **93** (10) 7551–7553 (2003).
- [11] Y. Bao and K. M. Krishnan, “*Preparation of functionalized and gold-coated cobalt nanocrystals for biomedical applications*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293** (1) 15 – 19 (2005). Proceedings of the Fifth International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers.
- [12] M. Willard, L. Kurihara, E. Carpenter, S. Calvin and V. Harris, “*Chemically prepared magnetic nanoparticles*” *International Materials Reviews* **49** 125–170 (2004).
- [13] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang and C. M. Lieber, “*Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures*” *Nature* **420** (6911) 57–61 (2002).
- [14] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura and H. Dai, “*FeCo/graphitic shell nanocrystals as advanced magnetic resonance imaging and near infrared agents*” *Nature Materials* **5** (12) 971–976 (2006).



- [15] J. L. Rousset, F. J. Cadete Santos Aires, B. R. Sekhar, P. Melinon, B. Prevel and M. Pel-  
larin, “*Comparative X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Au, Ni, and AuNi Clusters  
Produced by Laser Vaporization of Bulk Metals*” The Journal of Physical Chemistry B **104**  
(23) 5430–5435 (2000).
- [16] J. Bai, Y. H. Xu, J. Thomas and J. P. Wang, “*Core-shell nanoparticles fabricated in the  
gas phase*” Nanotechnology **18** (6) 065701 (2007).
- [17] J. Bai and J.-P. Wang, “*High magnetic moment core shell type FeCo Au/Ag nanoparticles*”  
Applied Physics Letters **87** (15) 152502 (2005).
- [18] Y.-H. Xu and J.-P. Wang, “*Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles  
throug Phase Separation and Surface Segregation*” Advanced Materials **20** 994–999 (2008).
- [19] F. Bødker, S. Mørup and S. Linderøth, “*Surface effects in metallic iron nanoparticles*”  
Physical Review Letters **72** (2) 282–285 (1994).
- [20] Y.-H. Xu and J. P. Wang, “*FeCo-Au core-shell nanocrystals*” Applied Physics Letters **91**  
233107 (2007).
- [21] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J. A. Christodoulides, Y. Zhang and  
G. C. Hadjipanayis, “*New CoPt/Ag films for high density recording media*” Journal of  
Applied Physics **85** (8) 4304–4306 (1999).
- [22] M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller and D. J. Sellmyer, “*Nanocomposite CoPt:C films for  
extremely high-density recording*” Applied Physics Letters **75** (25) 3992–3994 (1999).
- [23] M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping and K. Hono, “*Microstructure and magnetic  
properties of FePt-Al-O granular thin films*” Applied Physics Letters **76** (26) 3971–3973  
(2000).
- [24] S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, S. Mitani and H. Fujimori, “*Magnetostriction and  
soft magnetic properties of (Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)-Al-O granular films with high electrical resistivity*”  
Journal of Applied Physics **85** 4574 (1999).
- [25] S. Mitani, H. Fujimori, K. Takanashi, K. Yakushiji, J. G. Ha, S. Takahashi, S. Maekawa,  
S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, M. Ohnuma and K. Hono, “*Tunnel-MR and  
spin electronics in metal-nonmetal granular systems*” Journal of Magnetism and Magnetic  
Materials **198-199** 179 – 184 (1999).
- [26] R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O’Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra,  
M. W. Russell and D. R. Huffman, “*Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
A New Optically Transparent Magnetic Material* ” Science **257** 219–223 (1992).
- [27] H. Guerrero, G. Rosa, M. P. Morales, F. del Monte, E. M. Moreno, D. Levy, R. P. del  
Real, T. Belenguer, and C. J. Serna, “*Faraday rotation in magnetic gama-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>  
nanocomposites*” Applied Physics Letters **71** 2698 (1997).
- [28] M. Zayat, F. del Monte, M. Morales, G. Rosa, H. Guerrero, C. Serna and D. Levy, “*Highly  
Transparent -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Vycor-Glass Magnetic Nanocomposites Exhibiting Faraday Rotation*”  
Advanced Materials **15** (21) 1809–1812 (2003).

- [29] F. Royer, D. Jamon, J. J. Rousseau, H. Roux, D. Zins and V. Cabuil, “*Magneto-optical nanoparticle-doped silica-titania planar waveguides*” *Applied Physics Letters* **86** (1) 011107 (2005).
- [30] C. Clavero, *Efectos de matriz y tamaño en las propiedades magnéticas y magnetoópticas de nanopartículas magnéticas*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Microelectrónica de Madrid (CSIC) (2006).
- [31] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.-L. Maurice and A. Vaurès, “*Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions*” *Physical Review B* **65** (9) 094409 (2002).
- [32] F. Luis, F. Bartolomé, F. . Petroff, J. Bartolomé, L. M. García, C. Deranlot, H. Jaffrès, M. J. Martínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev and N. B. Brookes, “*Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping*” *EPL (Europhysics Letters)* **76** (1) 142 (2006).
- [33] E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, G. Armelles and A. Cebollada, “*Capping-layer-induced magnetic coupling in a two-dimensional nanostructured system*” *Applied Physics Letters* **84** (12) 2139–2141 (2004).
- [34] S. Uba, L. Uba, A. N. Yaresko, A. Y. Perlov, V. N. Antonov and R. Gontarz, “*Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayers*” *Physical Review B* **53** (10) 6526–6535 (1996).
- [35] Y. P. Lee, K. W. Kim, R. Gontarz and Y. V. Kudryavtsev, “*Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayered films*” *Current Applied Physics* **1** (6) 451 – 454 (2001).
- [36] A. N. Dobrynin, D. N. Ievlev, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, S. Q. Zhou, A. V. E. Piscopiello and G. V. Tendeloo, “*Critical size for exchange bias in ferromagnetic-antiferromagnetic particles*” *Applied Physics Letters* **87** 012501 (2005).
- [37] E. Popova, H. Loosvelt, M. Gierlings, L. Leunissen, R. Jonckheere, C. V. Haesendonck and K. Temst, “*Magnetization reversal in exchange biased Co/CoO patterns*” *European Physical Journal B* **44** 491–500 (2005).
- [38] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. nach S., M. noz J.S. and M. Baró, “*Exchange bias in nanostructures*” *Physics Reports* **422** (3) 65 – 117 (2005).
- [39] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, “*New Magnetic Anisotropy*” *Physical Review* **102** (5) 1413–1414 (1956).
- [40] J. Nogués and I. K. Schuller, “*Exchange bias*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **192** (2) 203 – 232 (1999).
- [41] B. V. Leer and L. Giannuzzi, “*Advances in TEM Sample Preparation Using a Focused Ion Beam*” *Microscopy and Microanalysis* **14** 380–381 (2008).
- [42] J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino and M. Knobel, “*Structural, magnetic, and transport properties of Co nanoparticles within a Cu matrix*” *Physical Review B* **68** (5) 054404 (2003).

- [43] Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Endo, D. Li and S. D. Bader, “*Superparamagnetic behavior of ultrathin Fe films grown on Al[sub 2]O[sub 3](0001) substrates*” Journal of Applied Physics **94** (12) 7675–7679 (2003).
- [44] A. Kleibert, J. Passig, K.-H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff and J. Bansmann, “*Structure and magnetic moments of mass-filtered deposited nanoparticles*” Journal of Applied Physics **101** (11) 114318 (2007).
- [45] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch and L. Notin, “*Magnetic anisotropy in icosahedral cobalt clusters*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **308** (2) 296 – 304 (2007).
- [46] J. A. De Toro, J. P. Andrés, J. A. González, P. Muñoz and J. M. Riveiro, “*The oxidation of metal-capped Co cluster films under ambient conditions*” Nanotechnology **20** (8) 085710 (2009).
- [47] Y. Qiang, R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal, Y. Liu, H. Haberland and D. J. Sellmyer, “*Magnetism of Co nanocluster films*” Physical Review B **66** (6) 064404 (2002).
- [48] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, “*Exchange anisotropy in oxide passivated Co fine particles*” Journal of Applied Physics **73** (10) 6964–6966 (1993).
- [49] R. Morel, A. Brenac and C. Portemont, “*Exchange bias and coercivity in oxygen-exposed cobalt clusters*” Journal of Applied Physics **95** (7) 3757–3760 (2004).
- [50] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “*A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*” Philosophical Transactions of the Royal Society of London **A240** 599–642 (1948).
- [51] C. Tannous and J. Gieraltowski, “*The Stoner-Wohlfarth model of ferromagnetism*” European Journal of Physics **29** (3) 475 (2008).
- [52] R. Fermento, J. González, A. Cebollada, G. Armelles, M. Díaz, L. Martínez, E. Román, Y. Huttel and C. Ballesteros, “*Optical and magneto-optical properties of Co-SiO<sub>x</sub> thin films*” Accepted Journal of Nanoparticles Research (2010).

## Conclusiones



Al final de cada capítulo se han presentado las conclusiones respectivas. Sin embargo, en este capítulo se presentan las conclusiones más importantes que resumen los resultados obtenidos.

***Sistemas bidimensionales: Películas delgadas de Co/V.***

- Con respecto a los sistemas 2D de láminas delgadas de Co y V el desacuerdo planteado entre los resultados experimentales y teóricos creemos que hemos hecho un aporte significativo. Con los resultados presentados de composición y de estructura se establece que no hay procesos de interdifusión de Co y/o V a temperatura ambiente que pongan en evidencia la formación de una aleación planteada por los grupos teóricos. Concluimos que la intercara es muy abrupta y hemos determinado el umbral de temperatura que es de 573 K para la formación de una aleación de Co/V por difusión del Co y/o V. De hecho, la reducción en la concentración de Co en la zona superficial se asocia a una interdifusión del Co en la capa V que se activa a 573 K. La intercara Co/V es estable por debajo de 573 K pero a partir de 773 K se pone en evidencia la formación de una aleación ordenada de Co y V.
- Por otro lado, con una capa más fina de Co se mostró que el tratamiento térmico induce un cambio drástico en la composición elemental de las capas superficiales, dando como resultado una capa superficial de una aleación compuesta por  $\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ . Además, mostramos que la difusión provoca el desplazamiento de la intercara de Co/V hacia capas más profundas. Los resultados también indican que el tratamiento térmico induce una rugosidad en las capas más externas.

***Sistemas de cero dimensiones: Nanopartículas de Co y matrices de Au y V.***

- Con el método de agregación de gas utilizando la fuente de agregados (ICS) hemos crecido NPs de Co de tamaño  $\sim 10$  nm ligeramente por encima del límite superparamagnético. La diferencia en tamaño que separa este límite superparamagnético y las NPs de nuestro estudio es de  $\sim 1$  nm. Esta diferencia es adecuada para estudiar el efecto de la matriz en las propiedades de las nanopartículas. Se ha encontrado que con este tamaño de NPs se presentan cambios en las propiedades magnéticas del sistema en función de la densidad de recubrimiento de NPs de Co y de la matriz en la cual estén embebidas.
- Las propiedades morfológicas de estos agregados estudiadas mediante microscopía de fuerzas atómicas, AFM y microscopía electrónica de transmisión, TEM, indican que las NPs aterrizan suavemente sobre el sustrato, lo cual tiene la ventaja que los agregados no se deforman y mantienen la forma esférica. Esta característica hace que sean sistemas ideales para estudios fundamentales. El tamaño de los agregados sigue una distribución Log normal como se esperaba, con una estrecha distribución de tamaños donde el diámetro promedio resultante es  $d_{\text{mean}} = 9.6$  nm y la desviación estándar es  $\sigma_{\text{mean}} = 2.0$  nm. La distribución de las NPs en el sustrato es totalmente aleatoria.

- Se estimó la distancia entre partículas a primeros, segundos y terceros vecinos y el comportamiento sigue una distribución Log normal. Al representar la distancia promedio en función del porcentaje de recubrimiento aparece un punto de inflexión en torno al 20 %. Este valor se corresponde con los cambios observados en las propiedades magnéticas, lo cual nos indica que en torno a este punto se presentan interacciones entre partículas.
- Se ha encontrado que el recubrimiento influye en las propiedades magnéticas así como la matriz en la cual están embebidas las NPs. Asumiendo que el Au no interactúa con el Co, lo consideramos como un sistema ideal y de referencia. Encontramos un umbral de recubrimiento que puede asociarse a un límite de coalescencia que es del 20 % de recubrimiento superficial de NPs de Co que comprende entre 270-305 eventos  $\times \mu\text{m}^2$ .
- Se han estudiado las propiedades magnéticas por debajo del límite de coalescencia (recubrimientos  $< 20\%$ ) y se encontró que se trata de sistemas de NPs individuales, no interactuantes y con anisotropía uniáxica, al cual se puede aplicar el modelo de Stoner-Wohlfarth. Las medidas magnéticas indican también el comportamiento de un sistema de NPs magnéticas, con régimen superparamagnético y bloqueo que sugieren una baja barrera de energía de anisotropía. Esto indica claramente que la mayoría de las partículas se comportan como entidades individuales. Además la dirección preferencial de los ejes de fácil imanación de las NPs están en la dirección paralela al plano lo cual nos indica que no hay influencia de la anisotropía de forma.
- Por encima del límite de coalescencia (recubrimientos  $> 20\%$ ) se encontró que las NPs al agregarse presentan propiedades magnéticas diferentes a los sistemas constituidos por partículas individuales y no interactuantes. Las interacciones interpartículas sumadas al efecto de matriz dificultan la interpretación de los resultados experimentales en algunos casos. La coalescencia de las NPs produce agregados más grandes con una respuesta ferromagnética a temperatura ambiente que es despreciable.
- Se concluye que las NPs de Co en la matriz de V y en la matriz de Au en su conjunto no presentan *exchange Bias*. Con respecto al campo coercitivo hemos mostrado que cuanto mayor es el recubrimiento de NPs de Co, mayor es la interacción de canje y la formación de agregados lo cual se refleja en el aumento de la coercitividad. La tendencia creciente del valor de la remanencia con el porcentaje de recubrimiento indican que hay una competición de las interacciones interpartícula dipolar y de canje.
- Con respecto al efecto de la matriz se muestra que la matriz de V aísla magnéticamente las NPs. Para altos recubrimientos de NPs de Co el comportamiento colectivo observado en la  $T_B$  en el caso de la matriz de Au no aparece en el caso de la matriz de V. Este resultado indica que la matriz de V endurece el sistema tal como lo reflejan los valores más altos en coercitividad para todos los recubrimientos.



***Sistemas cero dimensionales: Nanopartículas de Co@Au.***

- Los resultados de la caracterización por HRTEM indican un cambio de estructura cristalina: las NPs pasan de una fase fcc a una fase hcp dependiendo de la temperatura del sustrato durante el depósito.
- Por energía dispersiva de rayos X no se observa una migración preferencial del Au hacia la superficie. Sin embargo resultados preliminares de espectroscopía Auger de muestras fabricadas con diferentes temperaturas de sustrato muestran una evolución de la relación Co/Au indicando que el porcentaje de Au en superficie aumenta en función de la temperatura.
- Con respecto a la caracterización magnética las curvas de histéresis muestran que este sistema presenta *exchange bias*. El campo de EB y el campo  $H_c$  decrecen como una función de la temperatura de depósito. Se deduce que el Au puede contribuir en cierto grado a la reducción de la oxidación de las NPs en acuerdo con lo observado por espectroscopía Auger.

***Sistemas cero dimensionales: Multicapas de Nanopartículas de Co y SiO<sub>1.8</sub>.***

- Para el caso de NPs de Co en matriz dieléctrica de SiO<sub>1.8</sub> se encontró que las NPs tienen una estructura cristalina con una fase hexagonal correspondiente al núcleo y una fase cúbica que corresponde a la corteza (pero la corteza puede ser no homogénea). De la caracterización magnética se encuentra que las NPs son superparamagnéticas a TA. El modelo de Stoner-Wohlfarth se puede aplicar lo que nos indica que se trata de sistemas de NPs individuales, no interactuantes y con anisotropía uniáxica.
- A bajas temperaturas el sistema presenta un moderado *exchange bias*. En estudios complementarios ópticos y magneto-ópticos se deduce de las simulaciones que las partículas están formadas por un núcleo FM de diámetro 7-8 nm y una corteza de óxido de espesor 1-2 nm. Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados de la caracterización magnética realizadas por SQUID.



A

## Apéndice A



## A.1 Desarrollos Tecnológicos

Dentro de la temática de la tesis y durante su desarrollo se ha mencionado frecuentemente el uso de la fuente de agregados (ICS) referente a la técnica de gas de agregación; lo que brevemente se resume a continuación hace referencia a dos trabajos innovadores que han surgido y que involucran el uso de esta técnica. Estos desarrollos tecnológicos han dado lugar a dos patentes [1, 2].

### A.1.1 Modificación de puntas de Microscopía de Fuerzas Atómicas mediante depósito de NPs con una fuente de agregados.

La resolución espacial de las estructuras a nanoescala en Microscopía de Fuerzas Atómicas dependen de la geometría de las puntas. La convolución de la punta y la geometría de la estructura [3, 4, 5, 6, 7], determinan la imagen final. Una consecuencia de esto es la medida del tamaño lateral que generalmente es más grande que el tamaño real.

Debido a este efecto de convolución de la punta con el objeto medido, la imagen por ejemplo de una partícula depositada sobre una superficie presenta un perfil de 20 nm, cuando su diámetro real es de alrededor de 5 nm. No obstante, este problema de convolución desaparece cuando se mide la altura de la partícula. El esquema de la figura A.1 muestra la interacción de la punta con una estructura semiesférica sobre una superficie.

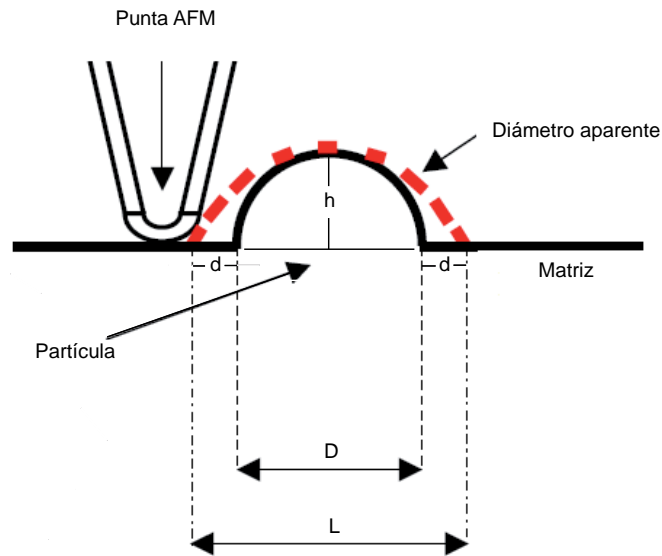


Figura A.1: Representación del efecto de la convolución de la punta cuando se analiza una partícula de pequeñas dimensiones depositada en una superficie.

Aquí el ancho medido  $D_{medido}$  será :

$$D_{medido} = D + 2d = L, \quad (A.1)$$

donde  $\mathbf{D}$  es el ancho,  $\mathbf{h}$  es la altura y  $\mathbf{d}$  es la distancia que dependerá del radio de la punta usada.  $\mathbf{D}_{medido}$  es el ancho  $\mathbf{L}$  y es el resultado de la convolución entre la geometría de la punta y la geometría de la partícula.

Usualmente las puntas de AFM son pirámides con base cuadrada y con un radio medio de unos pocos nanómetros. Se consigue en el mercado puntas de silicio con alta relación de aspecto, que se obtienen por un proceso individual llamado *ion milling*, este método aumenta su costo y su fragilidad en comparación con las puntas de silicio tradicionales que se hacen por grabado. Se han venido desarrollando procedimientos alternativos para reducir y/o obtener mayor relación de aspecto [8, 9, 10, 11, 12]. Por ejemplo, se puede conseguir un aumento en la resolución aprovechando la favorable relación de aspecto, así como el diámetro pequeño de los nanotubos de carbono que los hace candidatos ideales para obtener imágenes de AFM con mayor resolución [10, 12, 13]. Los usuarios avanzados de AFM frecuentemente modifican las puntas funcionalizándolas para aplicaciones y medidas específicas [14]. Este es el caso de la Microscopía de Fuerza Magnética [15, 16] en donde las puntas de silicio están recubiertas con materiales magnéticos con propiedades magnéticas definidas como el campo coercitivo. Estas modificaciones de la punta no están orientadas a aumentar la relación de aspecto de las estructuras, sino más bien a proporcionar otras propiedades físicas de interés, tales como interacciones magnéticas o piezoeléctricas a través de la modificación de la composición química [17]. Además, con los procesos de modificación se puede lograr propiedades físicas específicas y se puede reducir la relación de aspecto [18, 19].

La patente presentada [1] se basa en un nuevo método para modificar puntas de AFM que consiste en recubrir las puntas de Silicio mediante el depósito de NPs de cualquier material (metálico, magnético, piezoeléctrico, conductor, aislante,...) usando una fuente de agregados (ICS) que nos permite obtener partículas de tamaño controlado en condiciones de UHV. El resultado es que se obtienen por una parte, puntas con una mayor relación de aspecto (diferencia entre longitud y radio de la punta) que permiten un mayor acercamiento de la punta para sondear huecos y grietas. Por otra parte, se obtendría una modificación de la composición química de la punta [2]; expresado con otras palabras, se consiguen puntas de AFM que permiten obtener mejor resolución en las medidas de SPM y que están funcionalizadas. En la figura A.2 se muestra el esquema que ilustra las puntas modificadas.

Para el experimento se ajustaron los diferentes parámetros de la ICS (longitud de agregación, potencia del magnetron, flujos de gas de He y Ar) para obtener agregados de  $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$  en porcentaje atómico con diámetro nominal de 2-3 nm y 6-7 nm, para los ejemplos mostrados más adelante se denotarán como: 3 nm y 7 nm respectivamente. Hemos hecho medidas de calibración sobre patrones de baja dimensionalidad (0D, 1D, 2D). Las medidas se han realizado en modo de *tapping* en un AFM Nanoscope IIIa (Veeco Instruments) usando puntas de Nanosensor (pointprobe-Plus Non-contact / tapping mode high Resonance Frequency (PPP-NCH), resonance frequency: 270-310 kHz, nominal force constant: 10-130 N/m) en las cuales se ha hecho el depósito de NPs del tamaño elegido. Los ejemplos que se tomaron corresponden a:

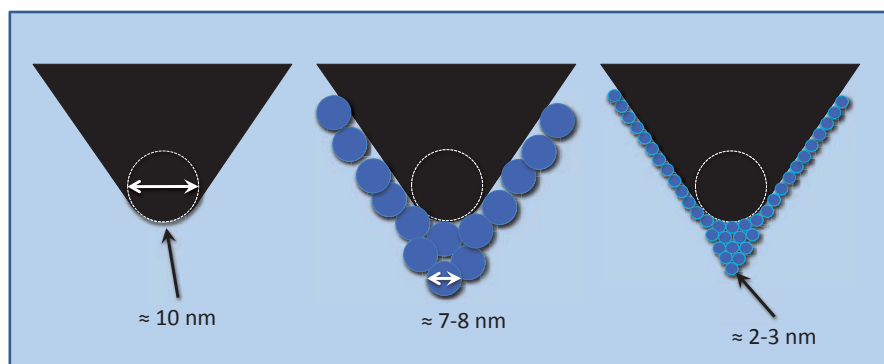


Figura A.2: esquema que representa las puntas modificadas con NPs de diferente tamaño.

- sistemas 0D: una submonocapa de agregados de  $\text{Co}_{95}\text{Au}_5$  de 10 nm de diámetro sobre una superficie plana de Si(100)
- sistema 1D: nanotubos de carbón en una superficie plana de Si [20]
- sistema 2D: poros ordenados de óxido de Ce-Zr [21, 22]

En la figura A.3 se muestra un zoom de un área seleccionada de las imágenes de AFM originales y los respectivos perfiles de alturas correspondientes al sistema 0D con: a) puntas comerciales, b) puntas 7 nm y c) puntas 3 nm.

Se puede apreciar claramente en la figura A.3 que a medida que decrece el diámetro de los agregados depositados en las puntas correspondientes, incrementa la resolución en el plano (de arriba hacia abajo). Para cuantificar este efecto, se trazan los respectivos perfiles mostrados en la imagen de la derecha y que corresponden a las líneas punteadas señaladas en la figura A.3. Como se observa en estos perfiles, la resolución aumenta del punto A al punto C y se nota que mejora la penetración de la punta entre las estructuras. Por otra parte, al centrar la atención por ejemplo, en la zona del cuadrado se observa que no se define bien en la imagen de la figura A.3a mientras que sí se resuelve bastante mejor en la imagen de la figura A.3c. En el caso de la zona marcada con el círculo ocurre lo mismo, se resuelve mejor en la imagen de la figura A.3c. Una discusión más detallada al igual que otros ejemplos se pueden encontrar en la referencia [23].

Otro ejemplo de cómo mejora la resolución con este método se puede observar en imágenes correspondientes a sistemas 2D hechos de macroporos ordenados de óxido de Ce-Zr (muestra cortesía de D. Tonti).

Tal como se observa en la figura A.4 se trata de un arreglo hexagonal donde nuevamente se aprecia el efecto de la punta. En el caso de la figura A.4a. (punta sin modificar) no se definen bien las paredes de los hexágonos, cosa que sí ocurre en el caso de las imágenes tomadas con la punta modificada. Nuevamente el efecto se cuantifica con los perfiles mostrados en la figura A.4



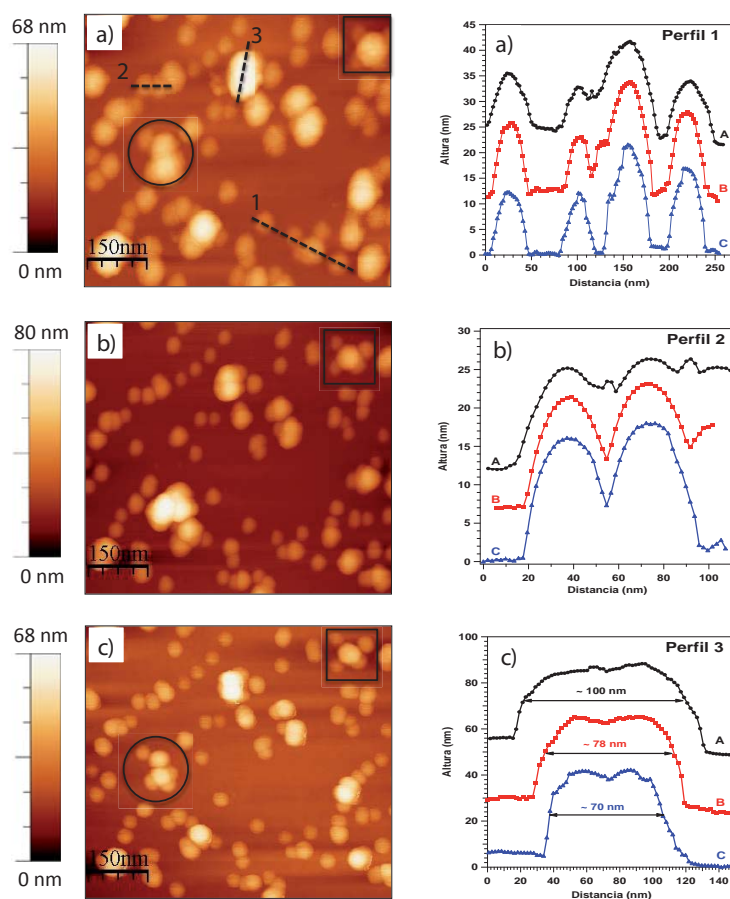


Figura A.3: izquierda: imágenes de AFM obtenidas para un arreglo de NPs de Co@Au sobre un sustrato de Si, con a) punta comercial sin modificar, b) puntas comerciales recubiertas con Nps: 7 nm c) puntas comerciales recubiertas con Nps: 3 nm; derecha: perfiles obtenidos de las imágenes de AFM correspondientes a los puntos 1, 2, 3 señalados en la imagen de la izquierda: a) perfil 1, b) perfil 2 y c) perfil 3. Los perfiles trazados para el caso de las puntas sin modificar se denotan con la letra A, para el caso de las medidas con las puntas de 7 nm y 3 nm se denotan con la letra B y C respectivamente.

de la derecha y que corresponden a las líneas punteadas (el color negro corresponde a la punta sin modificar y el azul a la punta modificada).

Resumiendo, la resolución aumenta como una función decreciente del tamaño de las NPs depositadas sobre las puntas. Con esta mejora de la resolución se definen detalles y se distinguen bien estructuras que están muy próximas unas de otras, esto se debe en parte a que la punta modificada penetra mejor entre las estructuras. En general, este proceso de fabricación representa un nuevo método fácil y relativamente barato (comparado por ejemplo con *ion milling* o uso de nanotubos) para la fabricación de puntas de AFM con alta resolución en las medidas. Además, gracias a posibilidad de cambiar la composición química de las NPs depositadas, la técnica puede extenderse a medidas específicas de microscopia como la microscopia de fuerzas magnéticas.

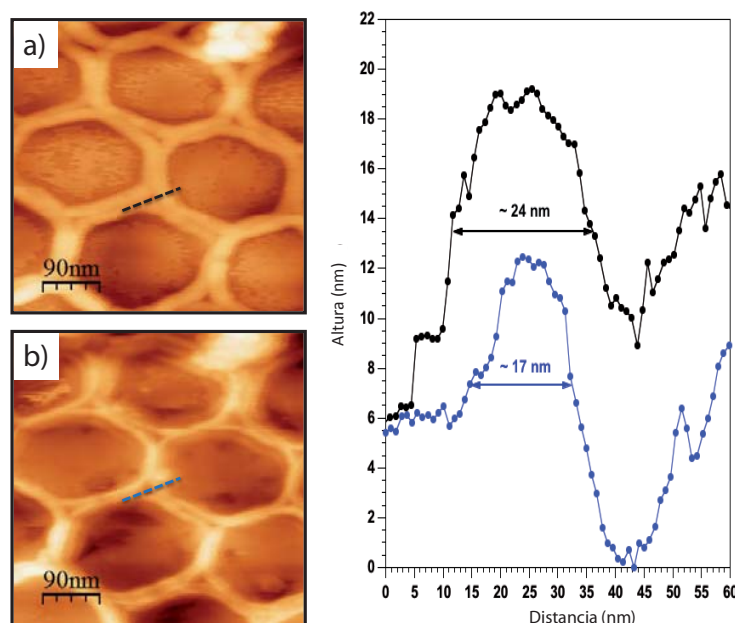


Figura A.4: izquierda: imágenes de AFM obtenidas de un patrón de macroporos ordenados de óxido de Ce-Zr a) punta comercial sin modificar, b) puntas comerciales recubiertas con Nps de 2-3 nm; derecha: perfiles obtenidos de las imágenes de AFM correspondientes a las líneas señaladas en la imagen de la izquierda (color negro: punta sin modificar, Azul: punta modificada).

### A.1.2 Dispositivo y procedimiento de fabricación de NPs

Se ha descrito el funcionamiento de la fuente de agregados (ICS) en el capítulo 2 y se ha hecho énfasis en que el control del tamaño de las partículas se logra mediante la variación de distintos parámetros como son la potencia de trabajo del magnetrón, la presión de gas en la zona de agregación y la posición del magnetrón dentro de la zona de agregación. Actualmente no existe otro método físico de fabricación de NPs de tamaño controlado en UHV con el cual se pueda controlar independientemente las condiciones de fabricación de las NPs y las condiciones del sustrato sobre el cual se depositan las NPs. En efecto, con las ICS, los parámetros de fabricación de las NPs se ajustan de forma independiente de las condiciones del sustrato que puede ser de cualquier material con cualquier tipo de acabado de superficie y a cualquier temperatura. Un parámetro importante que no se puede controlar ni modificar con este método de fabricación de NPs es la composición química de estas. La composición química de las NPs viene dada por la composición inicial del blanco y el proceso de *sputtering*. En el caso de blancos de aleaciones, la composición final de las partículas viene dada por los procesos de *sputtering* diferencial de los elementos que forman la aleación del blanco. Que sepamos no existe hoy en día ninguna solución para sortear esta limitación de las ICS, ni a nivel de laboratorio, ni a nivel comercial. La propuesta de esta innovación consiste en un diseño innovador de ICS que permita el control fino de la composición química de las NPs, extendiendo de esta forma las capacidades de las ICS.

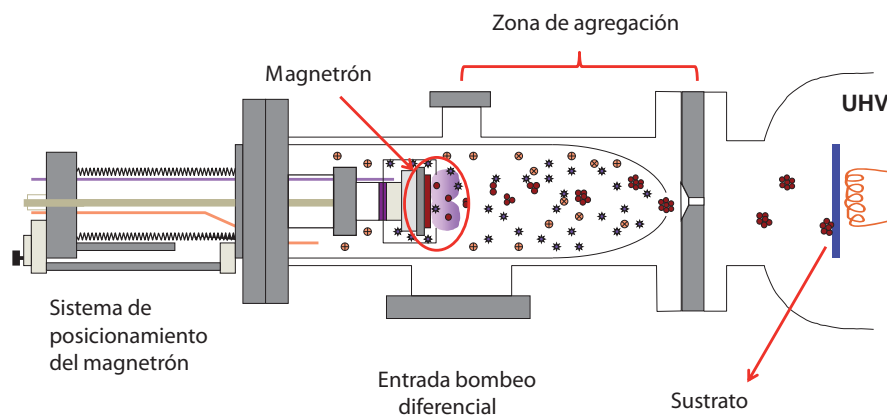


Figura A.5: esquema de la fuente de agregados sin modificar, se señala la parte que se propone modificar que corresponde al magnetron y al sistema de posicionamiento.

El dispositivo objeto de la invención se basa por una parte en la sustitución del único magnetron del que consta actualmente la ICS señalado en la figura A.5 por varios magnetrones. Por otra parte cada uno de estos magnetrones tiene un sistema individual de posicionamiento y traslación dentro de la zona de agregación que permite posicionar dichos magnetrones de forma relativa al orificio de salida de la zona de agregación, tal como se muestra en la figura A.6, la disposición final del equipo se muestra en la figura A.9 y más detalles se dan en la patente [2]. El dispositivo permite, con el control de las potencias y posiciones de cada magnetron, generar NPs de composición química variable y NPs tipo *core-shell* de alta pureza. Dicho control de la composición química y de la estructura de las NPs permite controlar sus propiedades físico-químicas según los requerimientos.

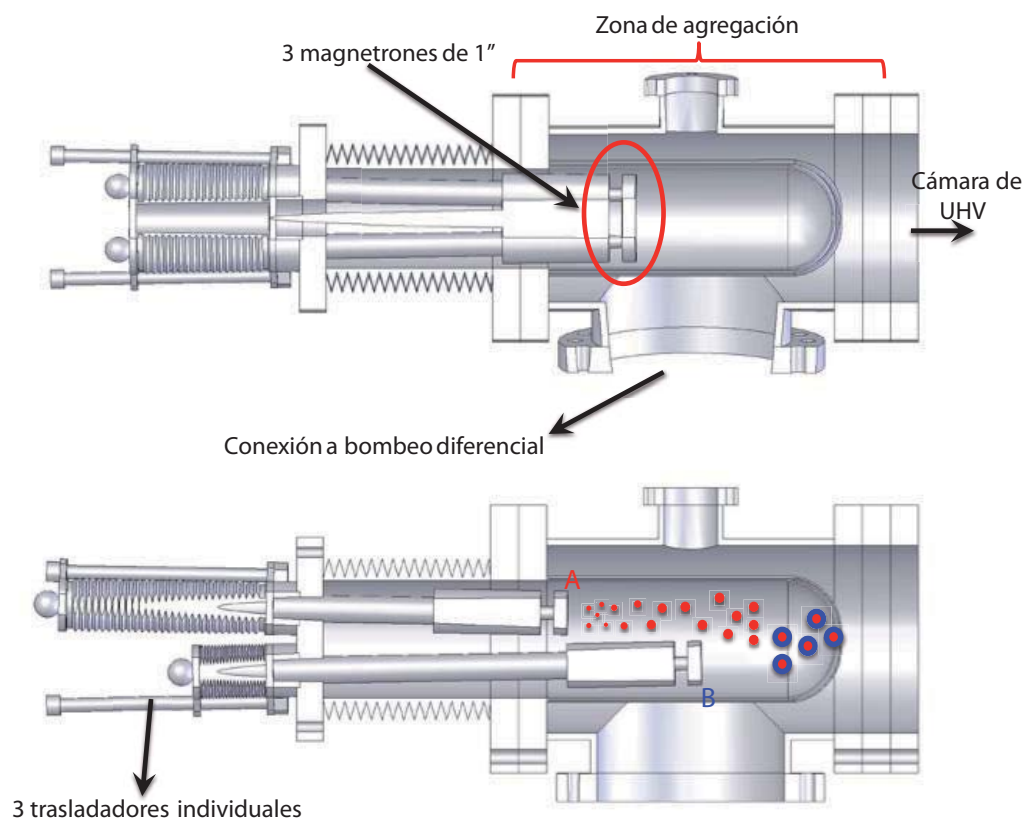


Figura A.6: esquema de la geometría del dispositivo objeto de la invención configurado para la fabricación de NPs de composición química variable.

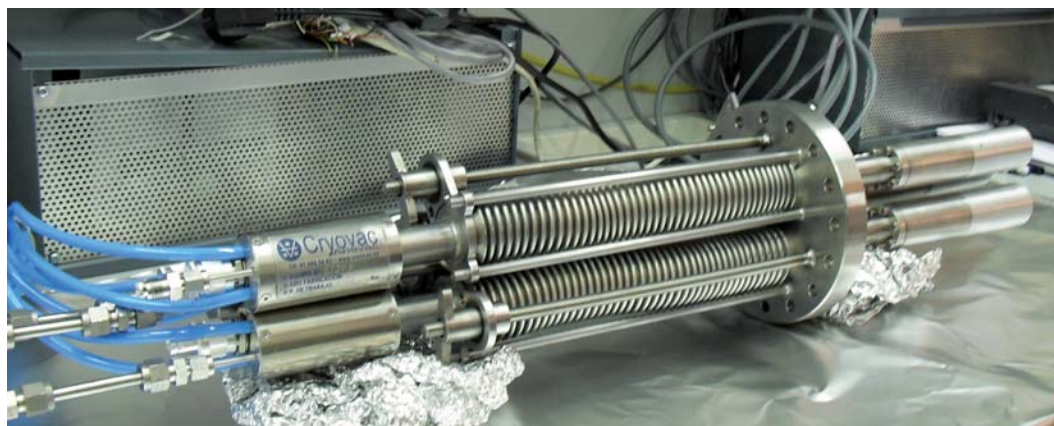


Figura A.7: fotografía de la configuración externa del tricátodo.





Figura A.8: fotografía de los detalles internos del tricátodo.

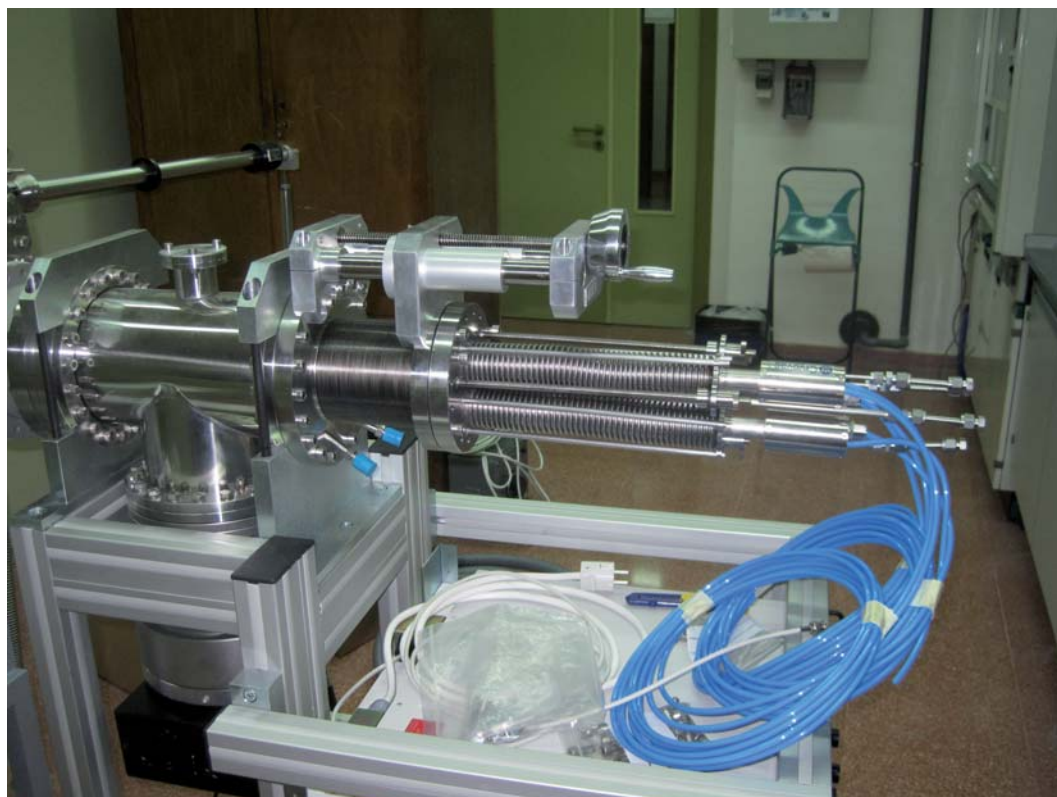


Figura A.9: fotografía del tricátodo y del montaje en la cámara de UHV.

## Bibliografía

- [1] E. Román, L. Martínez, M. Díaz and Y. Huttel, “Modificación de puntas de microscopía de fuerzas atómicas mediante depósito de nanopartículas con una fuente de agregados. Consejo Superior de Investigaciones científicas (CSIC).Spanish Patent No. P201030712.” (13 de Mayo 2010).
- [2] E. Román, L. Martínez, M. Díaz and Y. Huttel, “Dispositivo y procedimiento de fabricación de nanopartículas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).Spanish Patent No. P201030712.” (19 de Enero de 2010).
- [3] D. J. Keller and F. S. Franke, “*Envelope reconstruction of probe microscope images*” Surface Science **294** (3) 409 – 419 (1993).
- [4] Q. X and V. JS., “*General three-dimensional image simulation and surface reconstruction in scanning probe microscopy using a dixel representation*” Ultramicroscopy **108** 29–42 (2007).
- [5] P.-E. Mazeran, L. Odoni and J.-L. Loubet, “*Curvature radius analysis for scanning probe microscopy*” Surface Science **585** (1-2) 25 – 37 (2005).
- [6] A. Yacoot and L. Koenders, “*Aspects of scanning force microscope probes and their effects on dimensional measurement*” Journal of Physics D: Applied Physics **41** 103001 (2008).
- [7] Z. Q and A. R, “*Effect of atomic force microscope tip geometry on the evaluation of the crystal size of semicrystalline polymers*” Measurement Science and Technology **20** 097003 (2009).
- [8] E. S. Snow, P. M. Campbell and J. P. Novak, “*Single-wall carbon nanotube atomic force microscope probes*” Applied Physics Letters **80** (11) 2002–2004 (2002).
- [9] D. J. Keller and C. Chih-Chung, “*Imaging steep, high structures by scanning force microscopy with electron beam deposited tips*” Surface Science **268** 333–339 (1992).
- [10] C. L. Cheung, J. H. Hafner and C. M. Lieber, “*Carbon nanotube atomic force microscopy tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging*” Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **97** 3809–3813 (2000).
- [11] D. Klinov and S. Magonov, “*True molecular resolution in tapping-mode atomic force microscopy with high-resolution probes*” Applied Physics Letters **84** (14) 2697–2699 (2004).
- [12] J. Martinez, T. D. Yuzvinsky, A. M. Fennimore, A. Zettl, R. García and C. Bustamante, “*Length control and sharpening of atomic force microscope carbon nanotube tips assisted by an electron beam*” Nanotechnology **16** (11) 2493 (2005).
- [13] S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich and C. M. Lieber, “*Functionalization of carbon nanotube afm probes using tip-activated gases*” Chemical Physics Letters **306** (5-6) 219 – 225 (1999).
- [14] P. Hinterdorfer and Y. F. Dufrene, “*Detection and localization of single molecular recognition events using atomic force microscopy*” Nat Meth **3** 347–355 May (2006).

- [15] T. Wang, Y. Wang, Y. Fu, T. Hasegawa, F. S. Li, H. Saito and S. Ishio, “*A magnetic force microscopy study of the magnetic reversal of a single fe nanowire*” *Nanotechnology* **20** (10) 105707 (2009).
- [16] F. Wolny, T. Mühl, U. Weissker, K. Lipert, J. Schumann, A. Leonhardt and B. Büchner, “*Iron filled carbon nanotubes as novel monopole-like sensors for quantitative magnetic force microscopy*” *Nanotechnology* **21** (43) 435501 (2010).
- [17] A. G. Macedo, D. Ananias, P. S. André, R. A. S. Ferreira, A. L. Kholkin, L. D. Carlos and J. Rocha, “*Functionalization of atomic force microscope tips by dielectrophoretic assembly of gd 2 o 3 :eu 3+ nanorods*” *Nanotechnology* **19** (29) 295702 (2008).
- [18] A. Geissler, M.-F. Vallat, L. Vidal, J.-C. Voegel, J. Hemmerle, P. Schaaf and V. Roucoules, “*Chemical force titration of plasma polymer-modified pdms substrates by using plasma polymer-modified afm tips*” *Langmuir* **24** (9) 4874–4880 (2008). PMID: 18380509.
- [19] Q. K. Ong and I. Sokolov, “*Attachment of nanoparticles to the afm tips for direct measurements of interaction between a single nanoparticle and surfaces*” *Journal of Colloid and Interface Science* **310** (2) 385 – 390 (2007).
- [20] V. López, L. Welte, M. Fernández, M. Moreno-Moreno, J. Gómez-herrero, P. de Pablo and F. Zamora, “*Dependence of the Single Walled Carbon Nanotube Length with Growth Temperature and Catalyst Density by Chemical Vapor Deposition*” *Nanoscience and Nanotechnology* **9** 2830–2835 (2009).
- [21] D. Tonti, M. J. Torralvo, E. Enciso, L. Martínez, E. Román and J. Sanz, “*Redox Properties of Ordered Macroporous Ce-Zr Mixed Oxides*” *ECS Transactions* **25** (2) 1573–1582 (2009).
- [22] D. Tonti, L. Martínez, M. J. Torralvo, E. Enciso, E. Román and J. Sanz, “*Redox Properties of Ordered Macroporous Ce-Zr Mixed Oxides*” *Journal of the Electrochemical Society* **157** B1499–B1504 (2010).
- [23] L. Martínez, M. Tello, M. Díaz, E. Román, R. García and Y. Huttel, “*Aspect-ratio and lateral-resolution enhancement in force microscopy by attaching nanoclusters generated by an ion cluster source at the end of a silicon tip.*” (Enviado a *Journal of Scientific Instruments*).



*B*

## **Apéndice B**



## B.1 Generalidades sobre agregados y aspectos relacionados con la técnica de gas de agregación

### B.1.1 Agregados, rango intermedio entre átomos y material en volumen

Los agregados en inglés *clusters* son agrupaciones de átomos o moléculas, generalmente, de un tamaño intermedio entre átomos individuales y agregados bastante grandes (material en volumen) [1]. En la figura B.1 se muestra el esquema de lo que puede ser un agregado.

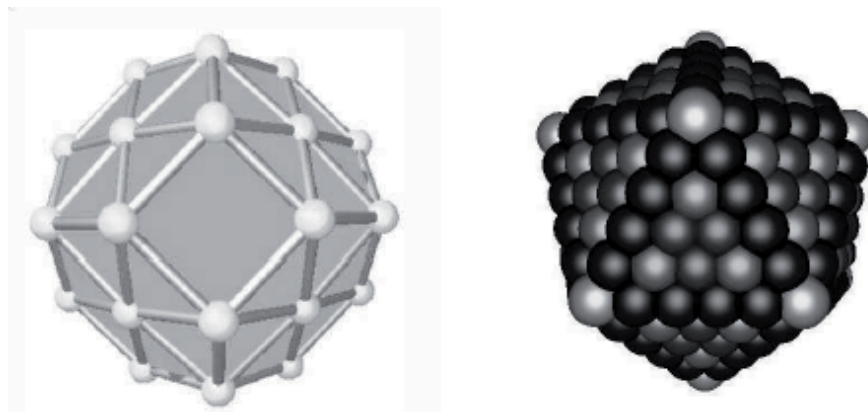


Figura B.1: esquema de lo que puede ser un agregado [2].

Los agregados tienen un interés fundamental debido a sus propiedades intrínsecas y debido a su papel en la ciencia molecular y la materia condensada. Las dimensiones de los agregados están dentro de una amplia gama de tamaños de partícula, desde tamaños moleculares (bien separados, estados cuantizados) a tamaños microcristalinos (estados cuasicontinuos). Los agregados constituyen nuevos materiales (nanopartículas) los cuales tienen propiedades que son distintas a aquellas de moléculas discretas o material en volumen. El interés en los agregados también involucra la evolución de estructuras geométricas y electrónicas (y las propiedades fisicoquímicas) con el tamaño del agregado. El tamaño de los agregados depende del tipo de agregado (ya que estos pueden ser de un mismo material o de dos o más materiales diferentes), esto es importante para entender hasta que punto se extienden las propiedades relacionadas a moléculas discretas o sólidos infinitos, para trazar límites acerca de sus propiedades.

Los agregados se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño en: pequeños, medios y grandes, depende del número de átomos o moléculas constituyentes. En la figura B.2 se observa la evolución desde un estado macrocópico a microscópico, desde material en volumen hasta nivel atómico. Además por la naturaleza de sus constituyentes pueden ser: agregados metálicos, semiconductores, de tierras raras, iónicos y moleculares.

### B.1.2 Formación de agregados y teoría del crecimiento

Una de las vías para hacer agregados es descomponer un sólido en átomos y luego juntarlos para formar agregados. Las fuentes usadas hoy en día para la producción eficiente de agregados

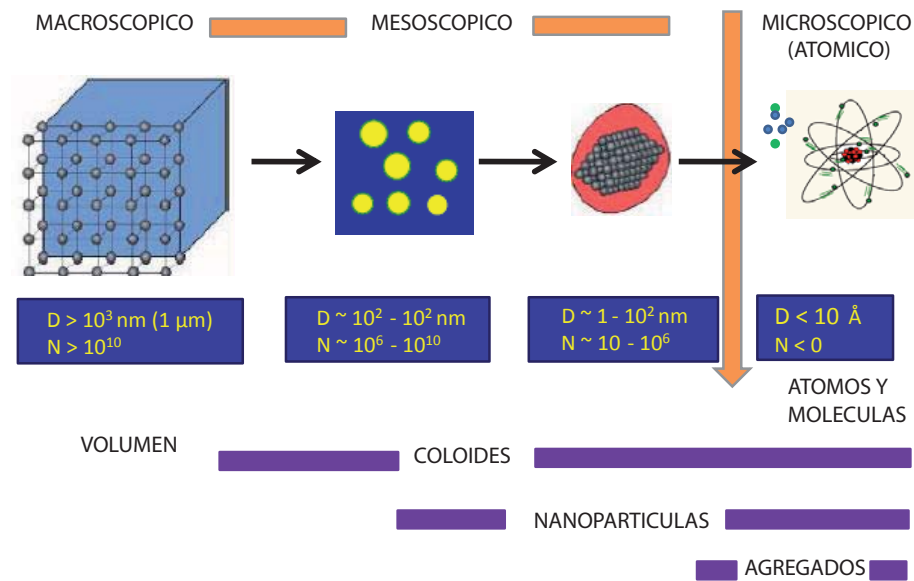


Figura B.2: esquema del régimen de tamaños de los agregados [2].

se clasifican en tres categorías principalmente: las de vuelo supersónico, fuentes de erosión superficial y las fuentes de gas de agregación.

- La fuente más popular y la que mejor se entiende es la fuente de vuelo supersónico [3, 4]. En este método el sólido se calienta en un horno; el vapor que se genera se acumula en una cámara y sale eyectado a través de un diafragma a otra zona. Después de salir del diafragma el haz atómico formado se transforma en un haz de agregados por efecto de la baja temperatura en esa zona a causa del proceso de expansión.
- Otro método para pasar de átomos a agregados es usando fuentes de erosión superficial [5, 6, 7, 8]. Este método consiste en la evaporación por láser de un barra de metal, los átomos evaporados son atrapados por un gas refrigerante para pasar luego este gas junto con los agregados a otra zona a través de un diafragma. Para evitar daños por la radiación láser al vapor de metal formado, es necesario tanto restringir la potencia del láser como el área irradiada. Esto limita los parámetros de rendimiento de los agregados por este método.
- Las descargas de gas con alta eficiencia desde electrodos erosionados pueden ser una fuente efectiva para generar átomos libres y por ende de agregados, conocida como gas de agregación. La alta eficiencia en la formación de átomos con respecto a la energía de entrada es una característica de la descarga del magnetrón que resulta ser optima para la producción de agregados metálicos [9]. Los átomos de metal pulverizados disminuyen la velocidad en presencia de un gas transportador como resultado de la difusión [2] y se unen formando agregados.

### B.1.3 Mecanismos de crecimiento de agregados

Hay diferentes mecanismos que surgen en el crecimiento de agregados, estos dependen principalmente de la fuente de agregados y de los parámetros de crecimiento. Los mecanismos principales incluyen la unión de átomos así como la coagulación de agregados.

#### B.1.3.1 Nucleación de agregados

Uno de los mecanismos está relacionado con el proceso de nucleación. La nucleación de una fase de vapor supersaturado ocurre cuando el vapor de moléculas se condensa para formar pequeñas gotas o núcleos. La nucleación en la ausencia de cualquier partícula extraña, iones o superficies se denomina nucleación homogénea. La teoría de nucleación clásica asume que agregados en estado de formación de la nueva fase son gotas líquidas esféricas con la densidad del volumen del líquido. La energía libre de estos agregados, relativa al vapor, es la suma de un término de energía libre superficial (positivo) y la diferencia de la energía libre del volumen entre el vapor y el líquido (negativo). El trabajo  $W(n)$  necesario para formar un agregado que contiene  $n$  átomos o moléculas está dado por [10]:

$$W(n) = 4\pi\sigma \left( \frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3} n^{2/3} - nk_B T \ln(P/P_e) \quad (\text{B.1})$$

donde  $\sigma$  es la tensión interfacial,  $v$  es el volumen por molécula en el líquido,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $P$  la presión de vapor, y  $P_e$  la presión de vapor en equilibrio a la temperatura del vapor. La contribución de la interacción positiva da lugar a una barrera de energía libre la cual impide la nucleación. Este valor puede encontrarse de la condición  $\partial W/\partial n = 0$ , llevando a [10]:

$$W(n^*) = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(k_B T \ln(P/P_e))^2} \quad (\text{B.2})$$

donde  $n^*$  se refiere a agregados más pequeños estables que puede crecer con una disminución en energía libre. Se puede ver que incrementado la supersaturación  $P/P_e$  se reduce la altura de la barrera, para que más agregados puedan crecer bastante más grandes para formar gotas estables.

El estado estable en la teoría de nucleación clásica se espera que falle en el caso de alta supersaturación, debido a que el cambio de estado del gas es más rápido que el tiempo requerido para establecer un equilibrio metaestable local. Más allá de que el núcleo pudiera estar con menos de diez átomos en el caso de muy alta supersaturación, no debe tratarse como una entidad macroscópica con las propiedades macroscópicas como la tensión superficial y la densidad.

### B.1.3.2 Condensación en agregados

El número y distribución de agregados formados dependen de los parámetros tales como el tiempo de permanencia en la fuente, la temperatura de gas, la densidad de especies agregadas y el gas de agregación. Una manera de comprender cómo influyen estos parámetros cuando no puede estudiarse el crecimiento del agregado en detalle durante los experimentos es utilizar simulaciones. Las simulaciones Monte Carlo [11, 12] han proporcionado vías y resultados útiles que están de acuerdo cualitativamente con los resultados experimentales. En primer lugar, es necesario que se formen los dímeros como núcleos por el crecimiento del agregado [12]. A menos que estos estén presentes desde el comienzo en la fuente de evaporación o en el proceso de sputtering, la formación de dímeros constituye el punto crítico para el crecimiento de agregados, ya que la colisión de dos átomos no llevará a la formación de un dímero estable, a menos que un tercer átomo intervenga y se lleve el exceso de energía lejos del dímero. Entonces, mientras que los agregados crecen ellos están continuamente calentándose por la energía entregada por los átomos agregados, en otras palabras, por el calor latente de condensación  $\Delta E_2$ . Un agregado necesita tener un cierto tamaño (aproximadamente 7 átomos o más) antes de que pueda transferir  $\Delta E_2$  a sus varios grados de libertad internos [13]. Una vez esta formación se estabiliza, el agregado puede crecer más. El crecimiento ocurre por el incremento de átomos desde la fase vapor, y las colisiones continuas entre los agregados más pequeños pueden llevar a la unión y a la formación de agregados más grandes [14]. En la región de crecimiento, los agregados están generalmente bastante calientes para que el crecimiento del agregado sea eficaz es necesario refrigerarlo lo cual puede ocurrir por las colisiones inelásticas con el gas inerte de transporte circundante. Se pueden identificar los siguientes procesos de colisión [12], donde A y B denotan agregados de gas y átomos de gas inerte, respectivamente:

- Colisiones elásticas: colisiones entre A-A, A-B, o B-B que pueden considerarse como colisiones de esferas duras.
- Formación de dímeros (metaestables): dos átomos A colisionando pueden formar una colisión compleja  $A_2^*$ , las cuales se estabilizan si un tercer átomo (A o B) colisiona dentro del tiempo de vida de la colisión compleja.
- Crecimiento de agregados: la reacción  $A_n + A_m \rightarrow A_{n+m}$  libera una energía de ligadura la cual calienta el agregado internamente.
- Colisiones inelásticas B- $A_n$ : la relativa energía cinética entre el átomo B y el agregado  $A_n$  puede ser transformada en energía de excitación interna (calor) del agregado y viceversa. Esto constituye el principal mecanismo de enfriamiento de las colisiones de agregados
- La reducción de agregados: la evaporación de un sólo átomo (o grandes fragmentos) de acuerdo a  $A_n \rightarrow A_{n-1} + A$ . La energía interna debería ser canalizada en un agregado apropiado en modo vibracional, para que supere la barrera de activación cinética para

romper el enlace. Después de la evaporación, el exceso de energía se imparte como energía cinética al átomo que sale. La evaporación refrigerada es más eficiente que el enfriamiento de la colisión, particularmente para grandes agregados, a causa de la energía perdida en un átomo el proceso de emisión es mucho más grande que la energía perdida en una colisión elástica con el gas de transporte. Todavía, con las altas presiones del gas de transporte comúnmente usado, el último es el mecanismo de refrigeración dominante porque este ocurre con más frecuencia.

### B.1.3.3 Dependencia de los procesos de formación de agregados con algunos de los parámetros de la fuente

Con respecto a la influencia del tiempo de permanencia de los agregados en la fuente de agregación, se conoce del experimento que el tamaño del agregado incrementa moderadamente al aumentar el tiempo de permanencia [15, 13]. Simultáneamente, la distribución de tamaños generalmente se hace más ancha. Las simulaciones [12] han indicado que durante tiempos más grandes, el agregado parece saturar para que una fracción de átomos limitada tienda a un límite superior. En este máximo, la aglomeración del agregado y procesos de fragmentación están en equilibrio. Cuál de los dos ocurre en un momento dado? depende de la energía interna del agregado; si esta es más alta que la energía de ligadura del agregado, la fragmentación se ve favorecida por encima de la aglomeración para quitar la energía de exceso [11].

Experimentalmente, aumentando las presiones parciales del gas de agregación y el rendimiento del gas inerte los tamaños del agregado aumentan [15]. La más alta eficiencia por incremento del contenido gas de agregación es una consecuencia del aumento del ritmo de formación de dímeros. La cantidad alta de átomos de gas inerte lleva entonces a una estabilización más frecuente de las colisiones complejas  $A_2^*$ . Por consiguiente, este es el efecto de la refrigeración de las colisiones que refuerza la formación del agregado [12].

Se ha defendido que una ventana de temperatura de gas óptima para la formación de agregados grandes existe [12]. El valor de la temperatura es un resultado de una energía grande de entrada para evaporar átomos, y la refrigeración por el gas inerte y por las paredes exteriores de la fuente. A temperaturas bajas los dímeros se generan eficazmente, pero estos tienen dificultad para crecer debido a una disminución en el ritmo de colisiones. A altas temperaturas, la formación del dímero disminuye notablemente debido al gas que está caliente, los complejos metaestable  $A_2^*$  tienen una vida corta. También, los agregados crecidos obtienen una energía interior alta que lleva a un decaimiento rápido, mientras las colisiones con átomos del gas inerte caliente se vuelve ineficaz para refrigerar. En las simulaciones, un tamaño medio del agregado máximo se encontró a temperaturas alrededor de 300 K [12].

Aparte de la colisión, aglomeración, fragmentación, y procesos de transporte de partícula que se describieron, otros procesos importantes ocurren en una fuente de agregados real. Por ejemplo, si se usa una descarga de gas para el *sputtering* para proporcionar un flujo de partículas necesario, pueden estar presentes procesos de excitación y de ionización. Esto puede



tener una influencia considerable en las secciones eficaces para aglomeración de agregados y la fragmentación, explicadas para tamaños de agregados más grande ( $n \geq 1000$ ) obtenidos en fuentes reales cuando se compararon los resultados con la simulación.

### B.1.4 Procesos de colisión de agregados con la superficie

Una variedad de procesos tiene lugar cuando un agregado con cierta energía incide sobre una superficie, que dependen de la naturaleza del agregado así como de la superficie del sustrato. Desde un punto de partida general las colisiones agregado-superficie pueden ocurrir en tres categorías diferentes: procesos a baja energía, media energía y alta energía. El depósito de agregados a baja energía conduce a la formación de películas delgadas las cuales claramente mantienen la memoria del proceso, mientras que los depósitos de agregados energéticos resulta en una película de alta calidad y fuerte adherencia [16]. La elección del sustrato y el material del agregado define los patrones de reacción en las colisiones de agregados inducidos por las reacciones químicas. La superficie puede servir bien como una pared dura [17] que simplemente transforma la energía cinética traslacional en energía interna o participar en la reacción. A continuación se listan los parámetros importantes que definen los diferentes procesos de colisión [18].

- Tamaño de agregado  $N$  ( $2 \leq N \leq 10^5$ )
- Energía cohesiva del agregado  $E_{coh}^a$  y de la superficie  $E_{coh}^s$ . La relación  $R = \frac{E_{coh}^a}{E_{coh}^s}$ , ( $10^{-2} \leq R \leq 10^2$ )
- La energía de impacto  $E_o$  es considerada como una de las principales en colisiones agregado-superficie y mantienen la magnitud de  $10^{-2}$  a  $10^8$  eV.
- Angulo de impacto  $\Phi_{in}$
- El estado de las cargas de la partícula
- Temperatura del agregado y la superficie.

La figura B.3 muestra los diferentes procesos posibles en las colisiones de agregados - superficie [18]. Los diferentes procesos están listados en orden creciente de la energía de impacto  $E_o$ .

## B.2 Método de gas de agregación

La técnica para fabricar NPs por gas (inerte) de agregación se conoce desde 1930 [10]. La nucleación y crecimiento de partículas tiene lugar desde un vapor supersaturado en una atmósfera de gas noble. Los detalles físicos son bastante complicados, pero el gas de agregación en sí mismo

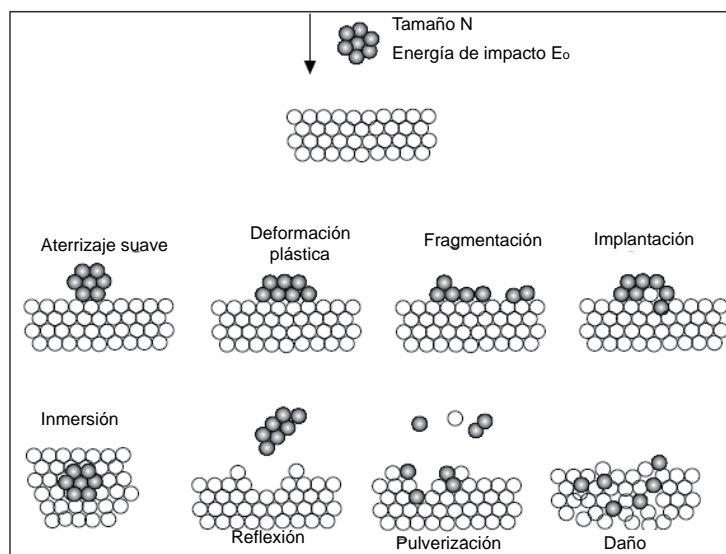


Figura B.3: procesos fundamentales en la colisión agregado-superficie [18].

es un fenómeno conocido que puede aun verse en la vida diaria [1]. Una revisión de este tema que a menudo se cita fue publicado por Granqvist y Buhrmann [19]. En general el aparato usado para producir NPs por gas de agregación consiste de una fuente de vapor dentro de una cámara de vacío que contiene un gas inerte (usualmente Ar o He). No hay una fuente universal que sea capaz de satisfacer todos los requerimientos experimentales. La elección fundamentalmente tiene que hacerse dependiendo del tamaño y especies de agregados, si estos deben ionizarse, qué temperatura deben tener, y así sucesivamente [15]. Con la evaporación térmica, la temperatura de operación está limitada por la elección del material del crisol, y las reacciones con el crisol pueden ser una preocupación. Esto sólo puede aplicarse a metales, mientras que el *sputtering* no tiene esta limitación (aunque debe usarse *sputtering* en modo de radiofrecuencia para los materiales aislantes para evitar efectos de carga). La vaporización por láser aporta una alta densidad de vapor de cualquier metal en un muy corto tiempo ( $10^{-8}$  s) [10, 14]. El funcionamiento por pulsos de una fuente de vaporización láser la hace apropiada para experimentos que involucran agregados libres pero el elevado valor de un láser apropiado puede limitar su uso [15]. Todas estas técnicas producen NPs directamente de un vapor supersaturado. Estas tienen las ventajas de ser versátiles, fácil de operar y producen partículas de alta pureza, y naturalmente producen películas y capas. Una desventaja es que el coste por gramo de material todavía es relativamente alto, y no ofrece la misma variedad de materiales y microestructuras con la composición química que realmente se requiera.

### B.2.1 Límite de la saturación

En la mayoría de casos se usa un gas inerte a alta presión. Esto es necesario para decrecer el ritmo de difusión de átomos fuera de la región de la fuente. Si el vapor no está confinado

suficientemente, no se alcanza la saturación y solamente los átomos individuales o los agregados más pequeños serán depositados. Las frecuentes colisiones con el gas inerte también enfrían a los átomos. Los átomos de gas inerte más pesados son más efectivos al limitar el camino libre medio. Se ha observado que el tamaño de las partículas obtenidas incrementa cuando se introduce desde He a Ar y luego Xe [1].

En el caso de cuando se aplica *sputtering*, la alta presión del gas inerte hace que disminuya el ritmo de *sputtering*. Esto ocurre porque los iones pierden energía por las colisiones con el gas inerte, y sólo unos pocos de ellos tendrán la energía umbral exigida para arrancar átomos del blanco. En la mayoría de los casos hay un rango de presión suficientemente ancho en el cual se puede mantener un ritmo de *sputtering* [10].

El ritmo de difusión de átomos de vapor también se controla por el flujo de gas entre la fuente de vapor y la superficie colectora. Puede ser un flujo por convección controlado por la diferencia en temperatura, un flujo de gas adicional, o una combinación de ambos. Un flujo de gas adicional permite que las partículas sean colectadas a una distancia horizontal considerable fuera de dónde ellas fueron formados. Pueden realizarse ciertos pasos durante el proceso como un filtrado de masas mientras las partículas están en vuelo.

## B.2.2 Parámetros de crecimiento de agregados

Se han mencionado previamente los parámetros de la fuente que se pueden ajustar y que influyen en el proceso de crecimiento/deposición. Algunos de estos parámetros se discutirán ahora en más detalle, para esto usamos los datos de la prueba de *Oxford Applied Research* para ilustrar mejor su influencia. En todas estas pruebas, la fuente de agregados NC200U se operó usando Ar como gas de agregación y Cu como el material del blanco. Se usó agua para refrigerar la zona de agregación, y la fuente agregados estaba provista con una bomba turbomolecular de 1000 l/s.

### B.2.2.1 Ritmo de depósito

La figura B.4 muestra el ritmo de depósito como una función de la potencia del magnetrón para varios flujos de Ar y una longitud de agregación fija de 205 mm y el ritmo de depósito en función del flujo para varias longitudes de agregación con potencia fija en 25 W. En la figura de la izquierda se muestra un aumento en el ritmo de depósito a medida que aumenta la potencia, a un máximo situado alrededor de 40 W en cada curva. El ritmo de depósito cae a valores de potencia más altos, porque aumenta el número de colisiones entre las partículas y se reduce el camino libre medio de los agregados.

Es claro que el ritmo de depósito aumenta con el aumento del flujo de gas de Ar. Este punto se ilustra mejor en la figura de la derecha, donde las diferentes curvas representan varias longitudes de agregación. Una caída en el ritmo de depósito se observa más allá de 22 sccm y de nuevo son el resultado de una reducción en el camino libre medio de los agregados. Con respecto a la influencia de la longitud de agregación, otro conjunto de medidas ha indicado que

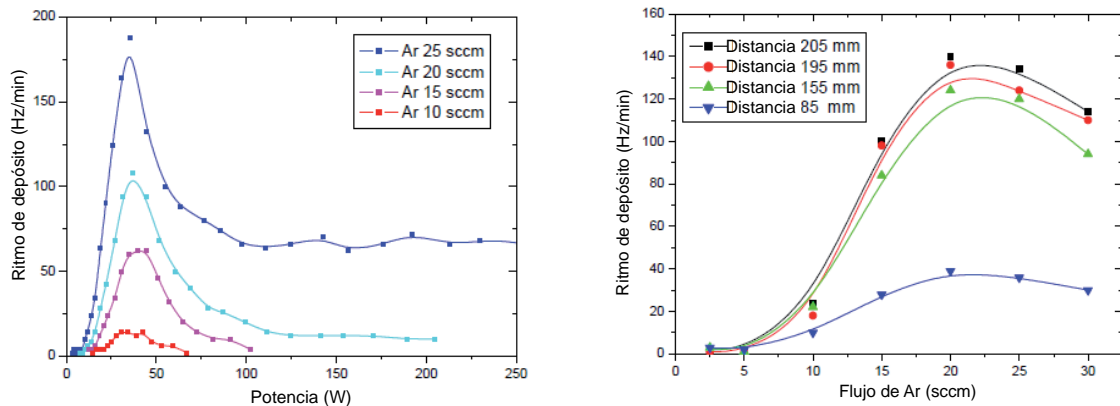


Figura B.4: izquierda: ritmo de depósito de agregados de Cu como una función de la potencia del magnetrón para varios flujos de gas de Ar. Derecha: ritmo de depósito como una función del flujo de gas de Ar para varias longitudes de agregación.

el ritmo de depósito permanece constante hasta que la longitud se reduce por debajo de 110 mm. Esto es debido a las contracciones geométricas y es una función del tamaño del diafragma usado.

### B.2.2.2 Tamaño medio de agregados

Los parámetros en la fuente de NC200U pueden variarse para modificar el tamaño de los agregados:

- Longitud de agregación
- Tamaños de aberturas
- Ritmo de flujo de gas Ar
- Adición de gas de He en la región de agregación y el correspondiente ritmo de flujo.
- Potencia del magnetrón
- Temperatura de la zona de agregación

La influencia de un solo parámetro a veces es bastante compleja y puede depender del resto de variables. Por ejemplo, la relación entre el ritmo del flujo de Ar y el tamaño del agregado pueden diferir para diferentes flujos de He o potencias del magnetrón. El parámetro más simple para variar, aunque manteniendo constantes los otros parámetros, es la longitud de agregación; reduciendo este parámetro se producen agregados más pequeños. Un ejemplo se muestra en la figura B.5 de la izquierda donde es evidente que los cambios más significantes ocurren entre las longitudes de 60 y 120 mm. En la figura de la derecha se muestra el número medio de átomos por agregado vs. la potencia del magnetrón (para diferentes valores de flujo de Ar). En este caso

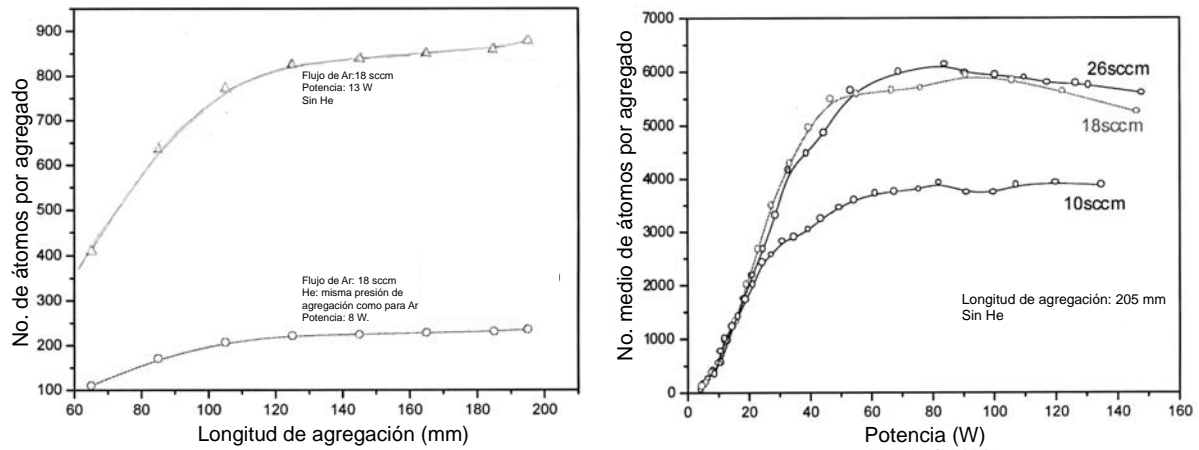


Figura B.5: izquierda: número promedio de átomos por agregado en función de la longitud de agregación para diferentes flujos de gas de Ar. Derecha: número medio de átomos por agregado en función de la potencia del magnetron para diferentes valores de flujo de gas de Ar.

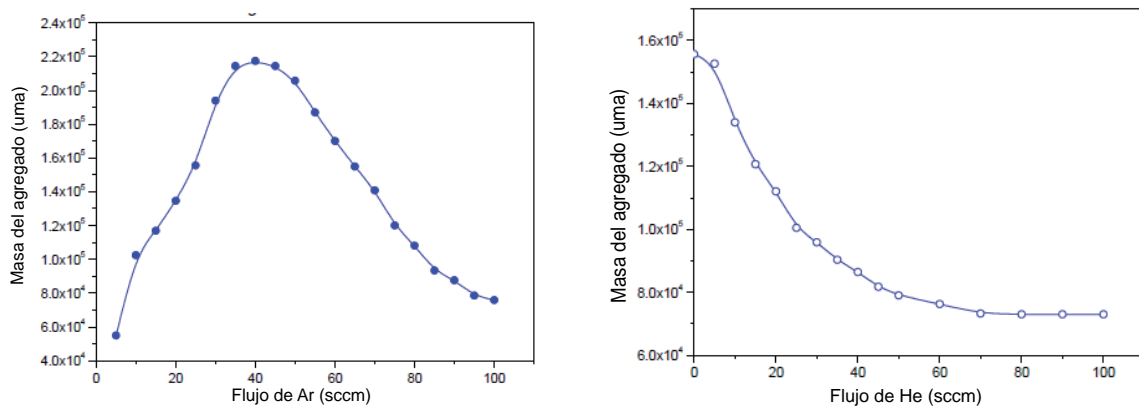


Figura B.6: izquierda: masa media del agregado en función el flujo de gas de Ar. Derecha: masa media del agregado en función del flujo de gas de He.

se observa un incremento lineal, pero en torno a 40 W ya no se producen cambios. Finalmente, en la figura B.6 se representa la masa media del agregado en función del flujo de Ar (izquierda) y de He (derecha) aplicando una potencia de 38 W y una longitud de agregación mínima en ambos casos. En el caso de la izquierda no se ha aplicado un flujo de gas de He, mientras que en el caso de la derecha si se ha aplicado un flujo de gas Ar de 20 sccm. En el caso de la figura de la izquierda correspondiente a la variación con el flujo de Ar, se observa un incremento hasta un valor de 40 sccm, pero luego el decrecimiento es brusco. En el caso de la variación de la masa con el flujo de He, se observa que a medida que se incrementa el flujo el tamaño del agregado se reduce notablemente.

## Bibliografía

- [1] H. Haberland, *Clusters of atoms and molecules*. Springer-Verlag (1994).
- [2] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, C. A. Helm, B. M. Smirnov and R. Hippler, “*Deposition of titanium/titanium oxide clusters produced by magnetron sputtering*” *Thin Solid Films* **500** (1-2) 41 – 51 (2006).
- [3] O. F. Hagena and W. Obert, “*Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas*” *The Journal of Chemical Physics* **56** (5) 1793–1802 (1972).
- [4] O. F. Hagena, “*Cluster ion sources (invited)*” *Review of Scientific Instruments* **63** (4) 2374–2379 (1992).
- [5] S. R.E., “*Laser Studies of Metal Cluster Beams*” *Laser Chem.* **2** 167 (1983).
- [6] J. Hopkins, P. Langridge-Smith, M. Morse and R. Smalley, “*Supersonic metal cluster beams of refractory metals: Spectral investigations of ultracold Mo<sub>2</sub>*” *Chem. Phys.* **78** 1627 (1983).
- [7] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft and R. E. Smalley, “*Magnetic time-of-flight photoelectron spectrometer for mass-selected negative cluster ions*” *Review of Scientific Instruments* **58** (11) 2131–2137 (1987).
- [8] P. Milany and W. de Heer, “*Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters*” *Sci. Instr.* **61** 1835 (1990).
- [9] H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler and Y. Thurner, “*Thin film growth by energetic cluster impact (ECI): comparison between experiment and molecular dynamics simulations*” *Materials Science and Engineering: B* **19** (1-2) 31 – 36 (1993).
- [10] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1996).
- [11] H. Mizuseki, Y. Yin, Y. Kawazoe and L. T. Wille, “*Cluster growth processes by direct simulation monte carlo method*” *Appl. Phys. A* **73** 731 (2001).
- [12] B. Briehl and H. M. Urbassek, “*Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source*” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17** (1) 256–265 (1999).
- [13] T. Hihara and K. Sumiyama, “*Formation and size control of a Ni cluster by plasma gas condensation*” *Journal of Applied Physics* **84** (9) 5270–5276 (1998).
- [14] R. L. Johnston, *Atomic and molecular clusters*. Taylor y Francis, London and New York (2002).
- [15] I. M. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers and R. E. Palmer, “*Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters*” *Review of Scientific Instruments* **68** (9) 3327–3334 (1997).
- [16] H. Haberland, Z. Insepov and M. Moseler, “*Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact*” *Physical Review B* **51** (16) 11061–11067 (1995).

- [17] W. Christen and U. Even, “*Cluster Impact Chemistry*” The Journal of Physical Chemistry A **102** (47) 9420–9426 (1998).
- [18] W. Harbich, *Metal Clusters at Surfaces*. Springer, Berlin (2000).
- [19] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, “*Ultrafine metal particles*” Journal of Applied Physics **47** (5) 2200–2219 (1976).



*C*

## **Apéndice C**



## C.1 Generalidades relacionadas con el comportamiento magnético de sistemas con nanopartículas.

- *Propiedades magnéticas de una sola partícula*

Las propiedades intrínsecas de pequeños granos magnéticos están determinadas por su tamaño, forma, estructura y composición [1]. En cuanto a la influencia del tamaño, los cambios notables en el comportamiento pueden producirse cuando las dimensiones características se reducen a la escala de nanómetros. Las partículas o granos más pequeños que el ancho de una pared de dominio ( $\sim 16$  nm para el volumen de cobalto [2]) están necesariamente en un estado de monodominio, con el vector magnético alineado con el eje de anisotropía, “eje fácil”. Las diferentes orientaciones del momento magnético están separadas por una barrera de energía, debido a la anisotropía magnética impuesta por ejemplo, por la red cristalina o la forma de las partículas. Las partículas espontáneamente se magnetizan, y todos los momentos magnéticos atómicos dentro de una partícula se alinean de manera que el momento total alcanza su valor máximo. En ausencia de un campo externo, el momento de la partícula se encuentra en un estado bloqueado o congelado. Si se aplica un campo externo, estas partículas suelen presentar una gran coercitividad.

A medida que el tamaño de grano disminuye, la estabilidad magnética de cada dominio también disminuye. En algún punto la activación térmica será capaz de superar la barrera de energía de anisotropía, e inducir un cambio brusco del momento entre direcciones de fácil imanación. Este fenómeno se llama *superparamagnetismo*. La demanda de densidades de grabación superiores y con unidades de memoria ferromagnéticas cada vez más pequeñas entra en conflicto con el límite superparamagnético. La investigación en este campo tiene por objeto aumentar las barreras de anisotropía, por ejemplo, por acoplamiento magnético de las partículas a una matriz antiferromagnética [3]. Una nanopartícula puede tener varios ejes de fácil imanación. Las aplicaciones en almacenamiento de datos magnéticos requieren que el momento sólo pueda orientarse en dos direcciones diferentes y opuestas. Esto último puede lograrse a través de la influencia de la anisotropía de forma, por ejemplo por depósito de partículas de alta energía cinética que conduce a una deformación controlada (aplanamiento).

- *Conjunto de partículas. Fórmula de Langevin*

Consideremos un conjunto de partículas monodominio, cada una con un momento magnético  $\mu$  y una anisotropía despreciable. A pesar de que el magnetismo es un fenómeno puramente cuántico se puede considerar al momento magnético  $\mu$  como un vector clásico, pues estaremos considerando que los momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula están acoplados ferromagnéticamente. De este modo, todos estos momentos magnéticos estarán acoplados fuertemente, aún durante una rotación del momento total  $\mu$  conocido como rotación coherente. Por lo tanto, el tratamiento estadístico de este sistema puede seguir la misma formulación clásica del paramagnetismo, sólo que con momentos magnéticos mucho mayores que el de los

iones. Las curvas experimentales de imanación de partículas superparamagnéticas no presentan imanación remanente y coercitividad [4]. Este comportamiento está en acuerdo con el hecho de que la curva de imanación para un sistema superparamagnético se representa por la función de Langevin.

$$L(a) = \coth(a) - 1/a \quad (\text{C.1})$$

donde  $a = MH/k_B T$ ,  $M$  es la imanación de saturación,  $H$  es el campo magnético,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura [5].

De la ecuación C.1 vemos que se puede analizar si un sistema es superparamagnético o no. Basta realizar medidas de imanación en función del campo magnético a diferentes temperaturas. Si después realizamos el gráfico de  $M/M_S$  en función de  $H/T$  se espera que todas las curvas converjan a una única curva universal (curva de Langevin). En los sistemas reales los motivos principales por los que no se tiene un buen ajuste de la curva experimental se debe a que existe una distribución de tamaños de partículas, a la presencia de partículas bloqueadas, a interacciones entre las partículas o a anisotropías relativamente altas.

- *Sistemas monodominio: rotación de la imanación*

En sistemas monodominio, la inversión de la imanación se produce por mecanismos de rotación que se pueden clasificar en dos: rotación coherente o incoherente [6].

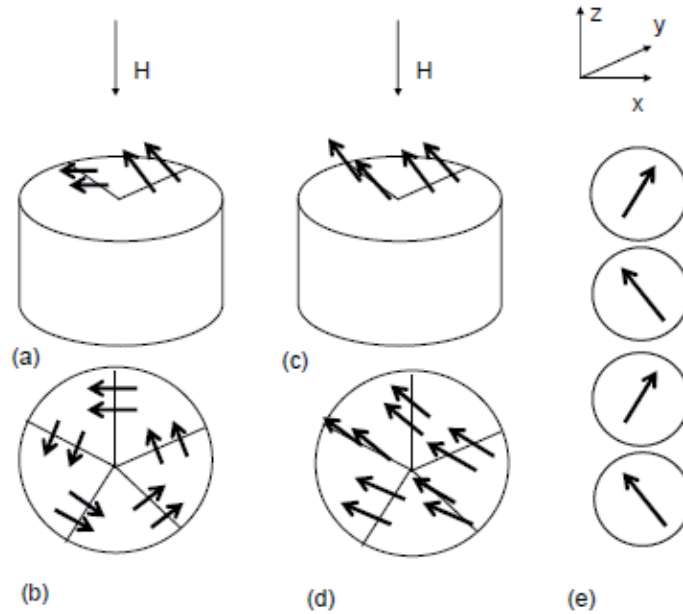


Figura C.1: modos de rotación de la imanación a) y b) curling; c) y d) coherente; e) fanning. b) y d) son cortes transversales normales al eje  $z$  tras una rotación de los momentos magnéticos de  $90^\circ$  partiendo de la dirección  $z$ .

El mecanismo de rotación coherente está dominado por la energía de canje y se caracteriza porque los momentos magnéticos permanecen paralelos durante su rotación como se ve en la figura C.1c y d dando lugar a una elevada anisotropía magnética. Este tipo de mecanismo está justificado, por ejemplo, en partículas muy pequeñas. un conjunto de estas partículas constituye un sistema de Stoner-Wohlfarth que es un sistema de referencia para el estudio de otros sistemas más complejos. La inversión de la imanación también puede producirse por modos de rotación incoherentes, en la que no todos los momentos magnéticos permanecen paralelos durante el proceso. Cabe destacar que la barrera de energía necesaria para invertir la imanación por modos incoherentes es menor que cuando se trata de modos coherentes, lo que dará lugar a campos coercitivos menores. Dentro de los modos coherentes podemos encontrar la inversión tipo *curling* o *fanning*.

La característica principal del primer tipo mostrado en la figura C.1a y b es que a mitad del proceso de inversión en cualquier sección transversal, el flujo magnético es cerrado mientras que para la inversión de tipo *fanning* (ver figura C.1e) se considera al sistema magnético compuesto por una cadena de esferas que al aplicar un campo externo cada vector de imanación rota en sentidos opuestos.

- *Modelo de Stoner-Wohlfarth*

Los análisis llevados a cabo anteriormente corresponden a partículas individuales; una aproximación a un sistema real debe considerar un sistema formado de muchas de estas partículas. El comportamiento de la magnetización en función del campo magnético de un conjunto de partículas monodominio, con anisotropía uniaxial, no-interactuantes, fue propuesto en 1948 por Stoner y Wohlfarth [7]. El modelo considera: (i) partículas elipsoidales alargadas (de manera que la imanación de la partícula sea espacialmente uniforme a lo largo del proceso de imanación), (ii) reversión de los momentos magnéticos de las partículas a través del mecanismo de rotación coherente, (iii) ejes fáciles distribuidos al azar. En la figura C.2 se muestra una partícula de Stoner-Wohlfarth, donde  $c$  es el eje de anisotropía,  $M$  es la imanación de la partícula y  $\mathbf{H}_{ext}$  el campo externo aplicado. La dirección de magnetización, a medida que varía el campo aplicado también varía y está determinada por la energía mínima en la partícula.

La energía de la partícula de Stoner-Wohlfarth está formada por la energía electrostática y la energía magneto-cristalina o de anisotropía:

$$E = KV \sin^2(\theta) - \mu H_{ext} \cos(\alpha - \theta) \quad (C.2)$$

Donde  $K$  es la constante de anisotropía,  $\mu$  el momento de la partícula,  $\theta$  es el angulo entre el eje fácil de la partícula y su momento magnético,  $\alpha$  es el angulo entre el eje fácil y el campo magnético aplicado. El primer término de la ecuación C.2 es la energía de anisotropía y el segundo es la energía electrostática.

Stoner y Wohlfarth encontraron que para un sistema de partículas idénticas, de anisotropía uniaxial, no interactuantes y orientadas al azar se debe verificar la relación  $M_r/M_s = 0,5$ . Si las

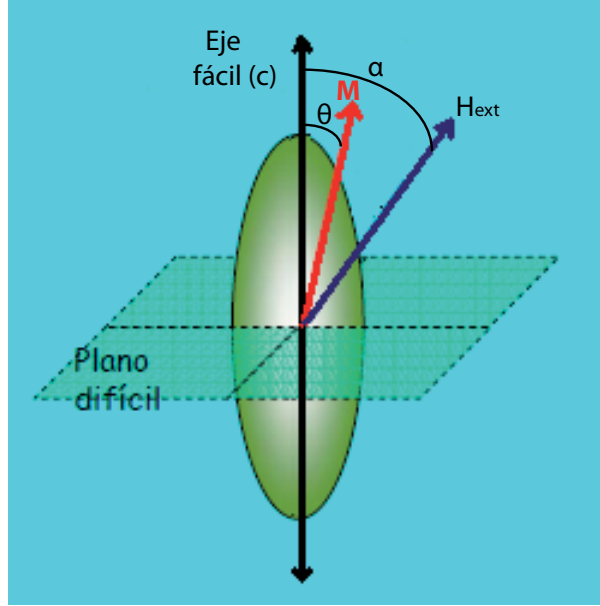


Figura C.2: Partícula modelo de Stoner-Wohlfarth.

partículas están completamente alineadas a lo largo de la dirección en la que se mide entonces  $M_r/M_s = 1$ , mientras que si se alinean perpendicularmente a esta dirección lo que se verifica es  $M_r/M_s = 0$ .

- *Comportamiento magnético colectivo*

La transición del comportamiento de una sola partícula a comportamiento colectivo es un importante tema de estudio y lógicamente más complicado de estudiar, pues en esos sistemas se tiene que considerar la contribución de muchas partículas con diferentes tamaños y formas, y sin considerar aun las interacciones entre las mismas. Cuando las NPs están suficientemente próximas, el campo dipolar magnético de una partícula puede ser sentido por sus vecinas, por lo tanto, las interacciones pueden modificar en gran medida el comportamiento físico del sistema. De esta manera, las interacciones entre partículas deben ser consideradas para describir de modo correcto las propiedades observadas.

En sistemas granulares se pueden tener interacciones de tipo dipolar, de intercambio, de súper-intercambio y de tipo RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida), dependiendo de la concentración de partículas y de las características de la matriz donde ellas están inmersas. En el caso de sistemas metal-metal, como por ejemplo CuCo, se pueden tener interacciones dipolares, de intercambio y RKKY [8]. En cambio, en sistemas metal-aislante, como por ejemplo Co-SiO<sub>2</sub>, solamente se espera la presencia de interacciones dipolares, suponiendo que no hay contacto entre las partículas [9].

La respuesta magnética del tipo de estructuras que pueden lograrse mediante esta técnica de fabricación, está sujeta a interacciones de acoplo local y depende de la distribución de

tamaños y el arreglo geométrico de las NPs. El comportamiento magnético de las nanoestructuras magnéticas está determinado por el balance entre las propiedades de las partículas (esto es, anisotropías magnetocristalinas o de forma) y los efectos inter-partícula (esto es, interacciones dipolar, RKKY o de canje) [10]; en el apartado siguiente se darán más detalles de las interacciones magnéticas. Por tanto, es necesario realizar un estudio pormenorizado de las distancias promedio inter-partícula, dadas sus importantes implicaciones en el comportamiento magnético de los sistemas.

Por otra parte, en sistemas de NPs suficientemente densos las interacciones magnéticas pueden llevar a un comportamiento llamado de vidrio de espín (*spin glass*) [11]. En este caso, el sistema se convierte en una colección de momentos magnéticos de un estado fundamental desordenado con múltiples configuraciones estables, en lugar de la disposición del estado fundamental uniforme o periódica en los imanes convencionales. Fenómenos típicos de vidrio de espín son la presencia de correlaciones de corto alcance espacial e histéresis con y sin campo de enfriamiento. Estos efectos aparecen principalmente en altas concentraciones de partículas y a bajas temperaturas [12, 13].

A diferencia de vidrios de espín convencionales, que son dispersiones de átomos magnéticos en una matriz no magnética, los sistemas formados de partículas magnéticas de tamaño nanométrico poseen su dinámica interna. Por ejemplo, la exposición de partículas de cobalto al oxígeno conduce a una anisotropía magnética, resultado de la formación de una fase de óxido antiferromagnético (AF) alrededor de los núcleos de partículas (FM) [14, 3, 15, 16].

- *Interacciones entre las partículas*

Desde el punto de vista experimental, el problema de las interacciones entre las partículas es un problema muy complejo. En un arreglo experimental no existe unicidad en la geometría y tamaño de los elementos, lo que dificulta la interpretación de los resultados. Por un lado, es complicado separar el efecto de la interacción de los efectos de distribuciones aleatorias de formas, tamaños y ejes de anisotropía. Por otro lado, desviaciones de tamaño pueden inducir a diversas interacciones simultáneamente, haciendo difícil separar el efecto de cada una de ellas, más aún cuando los detalles microscópicos de la muestra no son perfectamente conocidos.

Basados en la aproximación semiclásica introducida por Brown [17] es posible obtener analíticamente la energía de interacción dipolar entre sistemas magnéticos con geometría arbitraria. Las partículas nanométricas pueden contener alrededor de  $10^8$  momentos magnéticos, sujetos a interacciones de corto (intercambio y anisotropía) y largo (dipolar) alcance. Por otro lado, el acoplamiento dipolar entre las partículas juega un rol fundamental en la determinación de sus propiedades magnéticas. Gusliencko et al.[18] encontraron que si la distancia entre las partículas vecinas es menor que su tamaño, el acoplamiento magnético afecta la estructura micromagnética y el proceso de reversión de la magnetización del sistema. El efecto de la interacción entre las partículas es, en general, complejo, debido a que los campos dipolares dependen del estado de magnetización de cada elemento, que a su vez depende de los campos debido a los elementos adyacentes.



De otra parte, cuando las interacciones entre las partículas (por ejemplo, las interacciones dipolares) no son despreciables, el comportamiento del sistema es más complejo y el problema se torna no trivial. Las principales interacciones magnéticas que pueden estar presentes en NPs son:

- Interacción dipolar, de largo alcance,
- Interacción de intercambio mediante efecto túnel, de gran importancia cuando las partículas están solo a unos pocos nanómetros de distancia [19],
- Interacción de intercambio directo, la que es dominante cuando partículas vecinas son ferromagnéticas,
- Interacción RKKY o intercambio indirecto, interacción entre partículas magnéticas mediada por electrones de conducción en un medio no magnético [20],
- Interacción de superintercambio, la que aparece cuando la matriz en la cual están inmersas las partículas ferromagnéticas es aislante.

Estas interacciones producen cambios profundos en las propiedades dinámicas de las partículas, estas interacciones modifican la barrera de energía que aparece debido a la contribución de la anisotropía de cada partícula y la inversión del momento de una partícula puede modificar las barreras de energía del arreglo. Todas las interacciones previamente descritas, excepto la interacción dipolar, decaen rápidamente con la distancia, generalmente, estas interacciones son despreciables si se consideran distancias mayores que unos pocos nanómetros, siendo este límite no mayor que la longitud de intercambio  $l_{ex}$  del material. La interacción dipolar es muy relevante al estudiar la magnetización relativa de elementos de un mismo arreglo. La energía dipolo-dipolo entre dos momentos magnéticos  $\mu_i$  y  $\mu_j$  separados por una distancia  $r_{ij}$  está dada por:

$$E_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij})(\mu_j \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij})}{r_{ij}^3}, \quad (\text{C.3})$$

donde  $\hat{\mathbf{n}}_{ij}$  es el vector unitario a lo largo de la dirección que conecta los dos momentos magnéticos. Esta energía es de largo alcance y anisotrópica y puede favorecer alineamientos paralelos o antiparalelos de los elementos de un sistema de partículas según sea la distribución geométrica de éstas.

- *Anisotropía magnética*

Desde el punto de vista tecnológico la anisotropía magnética es una de las propiedades más importantes de los materiales magnéticos. Dependiendo del tipo de aplicación, se requerirá un material de alta, media o baja anisotropía magnética, por ejemplo, los imanes permanentes, medios de almacenamiento de información o de núcleos magnéticos en los transformadores y las cabezas de grabación magnéticas [21]. Un material presenta anisotropía magnética si su energía

interna depende de la dirección que forma la imanación con respecto a direcciones características del material, es decir, la energía requerida para imanar un cristal depende de la dirección del campo aplicado en relación con los ejes del cristal.

Básicamente, las dos principales fuentes de la anisotropía magnética son la interacción dipolar magnética y la interacción espín-órbita. La anisotropía conocida como anisotropía magnetocristalina es producida por la interacción espín-órbita, en la que los orbitales electrónicos están acoplados a la estructura cristalográfica y por medio de su interacción con los espines hacen que éstos prefieran alinearse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, bien definidos, por tanto, existen direcciones en el espacio en las cuales resulta más fácil magnetizar un cristal dado. En ausencia de un campo aplicado, la magnetización de un monocristal es paralela a una cierta dirección cristalográfica, conocida como dirección de fácil imanación.

De manera similar, la energía de un ferromagneto puede estar afectada por deformaciones elásticas del medio, lo que da origen a los efectos magnetostrictivos y a la anisotropía por tensión. En una escala completamente diferente, la energía magnetostática puede producir anisotropía siempre que el cuerpo magnético no tenga forma esférica (anisotropía macroscópica de forma). La anisotropía de forma es simplemente una manera de escribir la energía dipolar interna de la partícula. Para una partícula esférica uniformemente imanada, la dirección de la imanación en ausencia de campo externo es paralela a su eje fácil de anisotropía magnetocristalino. Esta partícula no presenta anisotropía de forma. Sin embargo, para cualquier partícula no esférica, la dirección de la imanación esta influenciada por su forma, en una esfera por ejemplo, todas las direcciones son equivalentes.

## Bibliografía

- [1] R. H. Kodama, “*Magnetic nanoparticles*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200** (1-3) 359 – 372 (1999).
- [2] J. Wittborn, K. V. Rao, J. Nogués and I. K. Schuller, “*Magnetic domain and domain-wall imaging of submicron Co dots by probing the magnetostrictive response using atomic force microscopy*” Applied Physics Letters **76** 2931 (2000).
- [3] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues, “*Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*” Nature **423** (6942) 850–853 (2003).
- [4] Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami and Y. Shimada, “*Lowering of ordering temperature for fct Fe-Pt in Fe/Pt multilayers*” Journal of Applied Physics **89** 7065–7067 (2001).
- [5] Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Endo, D. Li and S. D. Bader, “*Superparamagnetic behavior of ultrathin Fe films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates*” Journal of Applied Physics **94** (12) 7675–7679 (2003).
- [6] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Co (1972).
- [7] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “*A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*” Philosophical Transactions of the Royal Society of London **A240** 599–642 (1948).
- [8] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, “*Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular Cu<sub>100-x</sub> – Co<sub>x</sub> alloys*” Physical Review B **52** 15398–15411 Dec (1995).
- [9] S. Sankar, A. E. Berkowitz and D. J. Smith, “*Spin-dependent transport of Co–SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation*” Physical Review B **62** (21) 14273–14278 (2000).
- [10] G. M. Pastor and P. J. Jensen, “*Elementary transitions and magnetic correlations in two-dimensional disordered nanoparticle ensembles*” Physical Review B **78** (13) 134419 (2008).
- [11] P. E. Jonsson, “*Superparamagnetism and Spin Glass Dynamics of Interacting Magnetic Nanoparticle Systems*” Advances in Chemical Physics **128** 191 (2004).
- [12] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum and R. E. Rosensweig, “*Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid*” Physical Review Letters **67** 2721–2724 Nov (1991).
- [13] H. Mamiya, I. Nakatani and T. Furubayashi, “*Slow Dynamics for Spin-Glass-Like Phase of a Ferromagnetic Fine Particle System*” Phys. Rev. Lett. **82** 4332–4335 May (1999).
- [14] D. L. Peng, T. J. Konno, K. Wakoh and a. K. S. T. Hihara, “*Coalescence process of monodispersed Co cluster assemblies*” Eur. Phys. J. D **16** 329 (2001).
- [15] R. Morel, A. Brenac and C. Portemont, “*Exchange bias and coercivity in oxygen-exposed cobalt clusters*” Journal of Applied Physics **95** (7) 3757–3760 (2004).
- [16] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, “*Exchange anisotropy in oxide passivated Co fine particles*” Journal of Applied Physics **73** (10) 6964–6966 (1993).

- [17] W. Brown, *Micromagnetics*. Interscience Publisher (1963).
- [18] K. Y. Guslienko, V. Novosad, Y. Otani, H. Shima and K. Fukamichi, “*Magnetization reversal due to vortex nucleation, displacement, and annihilation in submicron ferromagnetic dot arrays*” *Physical Review B* **65** (2) 024414 (2001).
- [19] M. R. Scheinfein, K. E. Schmidt, K. R. Heim and G. G. Hembree, “*Magnetic Order in Two-Dimensional Arrays of Nanometer-Sized Superparamagnets*” *Phys. Rev. Lett.* **76** (9) 1541–1544 (1996).
- [20] P. J. H. Bloemen, M. T. Johnson, M. T. H. van de Vorst, R. Coehoorn, J. J. de Vries, R. Jungblut, J. aan de Stegge, A. Reinders and W. J. M. de Jonge, “*Magnetic layer thickness dependence of the interlayer exchange coupling in (001) Co/Cu/Co*” *Physical Review Letters* **72** (5) 764–767 (1994).
- [21] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder and J. J. de Vries, “*Magnetic anisotropy in metallic multilayers*” *Rep. Prog. Phys.* **59** 1409–1458 (1996).



*D*

## Apéndice D





## D.1 Publicaciones a las que ha dado lugar esta tesis

1. M. Díaz, E. Román, G. van der Laan, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, A. Muñoz Martin, Y. Huttel. *Layer-resolved elemental composition determination at the Co/V interface in Co/V/MgO(100)*. **Surface Science Letters** **602** (2008) L139-L144.
2. M. Díaz, L. Martínez, E. Román, A. Redondo-Cubero, M. A. Muñoz-Márquez, G. van der Laan, N. D. Telling, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, Y. Huttel. *Compositional and structural Medium Energy Ion Scattering study of the temperature mediated diffusion determination at the Co/V interface in Co/V/MgO(100)*. **Surface Science** **604** (2010) 2177-2183.
3. R. Fermento, A. Cebollada, G. Armelles, M. Díaz, L. Martínez, E. Román, Y. Huttel. *Optical and magneto-optical properties of Co-SiO<sub>x</sub> thin films*, **Journal of Nanoparticles Research** en prensa.
4. M. Díaz, L. Martínez, M. Ruano, E. Román, M. García-Hernandez, Y. Huttel, C. Ballesteros, R. Fermento, A. Cebollada. *Morphological, structural and magnetic characterization of Co nanoparticles in Si Oxide matrix*, aceptado en **Journal of Nanoparticles Research**.
5. L. Martínez, M. Tello, M. Díaz, E. Román, R. Garcia, and Y. Huttel. *Aspect-ratio and lateral-resolution enhancement in force microscopy by attaching nanoclusters generated by an ion cluster source at the end of a silicon tip*, enviado a **Journal of Scientific Instruments**.

## D.2 Eventos nacionales e internacionales

1. COBALT NANOPARTICLES EMBEDDED IN SILICON OXIDE MATRIX: A MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL, MAGNETIC AND MAGNETO-OPTICAL STUDY. M. Díaz, L. Martínez, M. Ruano, E. Román, M. García-Hernandez, C. Ballesteros, R. Fermento, A. Cebollada, G. Armelles, Y. Huttel. IX LATIN AMERICAN WORKSHOP ON MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, AND THEIR APPLICATIONS. Poster. July 25-29, 2010. Manizales, Colombia.
2. STUDY OF THE IMPACT OF DEPOSITION TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF Co-Au NANOPARTICLES GENERATED BY AN ION CLUSTER SOURCE. D. Llamosa Perez, M. Díaz, L. Martínez, M. Ruano, E. Román, M. García-Hernandez, C. Ballesteros, Y. Huttel. 11TH EUROPEAN VACUUM CONFERENCE. Poster, sept 20-24 de 2010, Salamanca, Spain.
3. COBALT NANOPARTICLES EMBEDDED IN GOLD AND VANADIUM-GOLD SYSTEMS: INFLUENCE OF INTER-PARTICLE INTERACTIONS ON THE MAGNETIC BEHAVIOUR. M. Ruano, M. Díaz, L. Martínez, E. Román, M. García-Hernandez, C.

- Ballesteros, E. Navarro, J. L. Vicent, A. Cebollada, Y. Huttel. Poster, 11TH EUROPEAN VACUUM CONFERENCE, sept 20-24 de 2010, Salamanca, Spain.
4. MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT NANOPARTICLES EMBEDDED IN GOLD AND VANADIUM-GOLD SYSTEMS. L. Martínez, M. Díaz, M. Ruano, E. Román, M. García-Hernandez, Y. Huttel, E. Navarro, J. L. Vicent, C. Ballesteros, R. Fermento, A. Cebollada. VI REUNION DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE FISICA DEL ESTADO SOLIDO (GEFES). Poster, 3 al 5 de Febrero de 2010, Zaragoza, España.
  5. TEMPERATURE MEDIATED DIFFUSION AND ATOMIC MAGNETIC MOMENT DETERMINATION AT THE Co/V INTERFACE IN Co/V/MgO(100). M. Díaz, L. Martínez, E. Román, G. van der Laan, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, N. D. Telling, E. Céspedes, C. Prieto, A. Muñoz Martin, Y. Huttel. X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES, IBEROMET. Presentación oral, 13 al 17 de octubre de 2008. Cartagena, Colombia.
  6. DEPOSICION MEDIANTE SPUTTERING CON MAGNETRON DE NANOPARTICULAS DE COBALTO DE TAMAÑO CONTROLADO. M. Díaz, L. Martínez, A. Ruiz, E. Román, Y. Huttel. VIII ESCUELA NACIONAL DE FISICA DE LA MATERIA CONDENSADA. Poster, 22-26 septiembre de 2008. Pereira, Colombia.
  7. LAYER-RESOLVED ELEMENTAL-COMPOSITION DETERMINATION AT THE Co/V INTERFACE IN Co/V/MgO(100). M. Díaz, E. Román, G. van der Laan, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, A. Muñoz Martin, Y. Huttel. THE 25TH EUROPEAN CONFERENCE ON SURFACE SCIENCE, ECOSS. Poster, 25 a 27 de julio y 1 de agosto de 2008. Liverpool, U.K.
  8. FABRICACION DE NANOPARTICULAS DE COBALTO DE TAMAÑO CONTROLADO EN CONDICIONES DE ULTRA ALTO VACIO. L. Martínez, M. Díaz, A. Ruiz, E. Román, Y. Huttel. V REUNION DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE FISICA DEL ESTADO SOLIDO (GEFES). Poster, 6-8 Febrero 2008, Santiago de Compostela, España.

### D.3 Seminarios invitados

1. Seminario en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM) del Consejo superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Título: fabricación y caracterización de nanopartículas de Co de tamaño controlado embebidas en matrices de Au, V y SiO. 26 de Mayo de 2010.
2. Seminario de la Línea de Nanoestructuras, Superficies y Recubrimientos. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Título: crecimiento y estudio de las propiedades de sistemas de láminas delgadas y nanopartículas magnéticas basados en Co. 15 de junio de 2010.

3. Seminario en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) y Universidad del Valle, Cali Colombia. Título: fabricación y caracterización de las propiedades de sistemas de láminas delgadas y nanopartículas magnéticas basados en Co. 19 de Agosto de 2010.



2.1	Imagen y esquema del evaporador . . . . .	14
2.2	Imagen de los evaporadores en la cámara de preparación . . . . .	14
2.3	Esquema del proceso de <i>sputtering</i> . . . . .	17
2.4	Partes de un magnetrón comercial usado en la técnica de <i>sputtering</i> . . . . .	18
2.5	Equipo de <i>sputtering</i> con magnetrón del IMM acoplado a la fuente de agregados (ICS) . . . . .	19
2.6	Fuente de agregados y cámara en UHV . . . . .	20
2.7	Esquema de la fuente de agregados y del magnetrón con sus partes correspondientes	21
2.8	Mapa 2D obtenido para las películas delgadas de Co y V e ilustración del proceso de integración para obtener espectros 1D . . . . .	24
2.9	Esquema del proceso de colisión de dos cuerpos . . . . .	25
2.10	Factor cinemático en función del ángulo de dispersión . . . . .	26
2.11	Diagrama esquemático del equipo de MEIS . . . . .	31
2.12	Imagen del conjunto de cámaras que conforman el MEIS . . . . .	32
2.13	Esquema del sistema de detección del MEIS . . . . .	33
2.14	Detector sensible a la posición . . . . .	34
2.15	Esquema que ilustra la formación del cono de sombra . . . . .	37
2.16	Esquema ilustrativo del bloqueo y la formación del canal de bloqueo en el espectro de ángulos . . . . .	38
2.17	Esquema del microscopio de fuerzas atómicas, AFM . . . . .	40
2.18	Esquema de la óptica de un microscopio de transmisión, TEM . . . . .	41
2.19	Esquema de los anillos superconductores que conforman el SQUID . . . . .	43
2.20	Imagen del SQUID del ICMM . . . . .	44
2.21	Señal magnética para el Si(100) . . . . .	46
3.1	Representación esquemática de la estructura del sistema Co/V/MgO . . . . .	55
3.2	Esquema de muestras fabricadas para la caracterización por MEIS: sistema I y sistema II . . . . .	56
3.3	Mapa 2D y espectros 1D para el V y el sustrato MgO(100) . . . . .	57
3.4	Espectro de energía en geometría alineada y no alineada para el Co y el V . . . .	58
3.5	Mapas 2D a diferentes temperaturas de calentamiento . . . . .	60
3.6	Espectros de energía para diferentes temperaturas de calentamiento y simulación	61
3.7	Perfiles de profundidad para las concentraciones atómicas de Co y V para el tratamiento térmico seleccionado . . . . .	62
3.8	Curvas de bloqueo correspondientes a la región del volumen de V y del Co . . . .	63

3.9	Curvas de bloqueo correspondientes a la región asociada a la intercara Co/V . . .	64
3.10	Diagrama de las configuraciones de dispersión para el sistema II . . . . .	65
3.11	Mapas 2D de energía en función del ángulo de dispersión correspondientes a las geometrías de dispersión I y II a temperatura ambiente . . . . .	66
3.12	Espectros de energía obtenidos de los mapas 2D obtenidos a temperatura ambiente en las dos geometrías de dispersión . . . . .	67
3.13	Mapas 2D correspondientes a las medidas de la muestra mantenida temperatura ambiente y después del calentamiento a 573 K . . . . .	69
3.14	Intensidad de los iones en función de la energía de dispersión para la muestra medida a TA y a 573 K . . . . .	70
3.15	Perfiles de profundidad para las concentraciones de Co y V para temperatura ambiente y 573 K . . . . .	70
3.16	Curvas de bloqueo correspondientes al V en superficie (intercara Co/V) y en profundidad (en volumen) a temperatura ambiente y a 573 K . . . . .	72
4.1	Esquema de muestras fabricadas correspondientes a NPs de Co embebidas en matrices metálicas . . . . .	83
4.2	Imagen AFM del sustrato de Si(100) . . . . .	84
4.3	Imagen AFM obtenida para NPs de Co depositadas sobre Si(100) . . . . .	85
4.4	Nanopartículas de Co y su distribución superficial . . . . .	86
4.5	Imagen AFM de NPs de Co y tratamiento de imagen para análisis estadístico . .	87
4.6	Histograma del número de partículas en función de la altura de las mismas . . .	88
4.7	Ejemplo de diferentes recubrimientos de NPs de Co depositadas sobre Si(100) . .	88
4.8	Imagen AFM de la película de Au (80 nm)/Si(100) . . . . .	90
4.9	Imagen AFM de NPs de Co sobre 40 nm de Au, y depositadas sobre sustratos de Si(100) . . . . .	90
4.10	Imagen AFM de la película de V de espesor 15 nm depositada sobre una película de Au(40 nm)/Si(100) . . . . .	91
4.11	Imagen AFM de NPs de Co depositadas sobre la película de V(15 nm)/Au(40 nm)/Si(100) . . . . .	92
4.12	Distancias a primeros, segundos y terceros vecinos en función del porcentaje de recubrimiento de NPs de Co . . . . .	93
4.13	Imagen TEM de NPs de Co depositadas sobre una rejilla de TEM . . . . .	94
4.14	Modelo de la estructura icosaédrica de agregados . . . . .	94
4.15	Imagen TEM de una NP de Co depositada sobre una rejilla de TEM, donde se aprecia su textura policristalina . . . . .	95
4.16	Histograma obtenido del estudio estadístico de imágenes de TEM de NPs de Co	95
4.17	Ciclos de histéresis sin sustraer la señal diámagnetica correspondientes al sistema con V, para diferentes recubrimientos . . . . .	98

4.18 Ejemplos de ciclos de histéresis correspondientes a un bajo y alto recubrimiento de nanopartículas de Co embebidas en la matriz de V y Au tomados a 1.8 K . . .	99
4.19 Representación de los ciclos de histéresis para altos y bajos recubrimientos de NPs de Co en las matrices de Au y V . . . . .	99
4.20 Representación de los ciclos de histéresis a 300 K con el ajuste de la función de Langevin . . . . .	101
4.21 Dependencia térmica de la imanación para bajos y altos recubrimientos de nanopartículas de Co en matrices de Au y V . . . . .	102
4.22 Ciclos de histerésis en configuración perpendicular y en longitudinal . . . . .	103
4.23 Evolución de la temperatura de bloqueo con el porcentaje de recubrimiento de NPs de Co en las matrices de Au y V . . . . .	104
4.24 Evolución del campo coercitivo con el recubrimiento de NPs de Co en las matrices de Au y V . . . . .	106
4.25 Evolución de la imanación de remanencia con el porcentaje de recubrimiento de NPs de Co en las matrices de Au y V . . . . .	106
4.26 Evolución de la imanación de remanencia normalizada con el recubrimiento de NPs de Co y con la distancia promedio entre NPs en las matrices de Au y V . .	107
4.27 Evolución del ciclo de histerésis ZFC normalizado a la imanación de saturación como una función del campo reducido matriz de Au y V . . . . .	108
5.1 Imágenes AFM y de TEM de NPs de Co@Au . . . . .	120
5.2 Imágenes de HRTEM de NPs de Co@Au con sus diferentes fases . . . . .	120
5.3 Magnetización en función de la temperatura para las NPs de Co@Au . . . . .	122
5.4 Ciclos de histéresis para las nanopartículas de Co@Au a diferentes temperaturas de depósito . . . . .	123
5.5 Evolución de la imanación a remanencia para las NPs de Co@Au a diferentes temperaturas del sustrato . . . . .	124
5.6 Magnetización en función del campo para las NPs de Co@Au a 10 K cuando se introduce una fuga de aire durante el depósito . . . . .	124
5.7 Magnetización en función del campo para las NPs de Co@Au a 300 K para las diferentes temperaturas de depósito . . . . .	125
5.8 Diagrama esquemático del EB . . . . .	125
5.9 Evolución del campo de <i>exchange Bias</i> para las NPs de Co@Au a diferentes temperaturas del sustrato . . . . .	126
5.10 Evolución del campo coercitivo para las NPs de Co@Au a diferentes temperaturas del sustrato . . . . .	127
5.11 Esquema de muestras fabricadas correspondientes a NPs de Co embebidas en matriz dieléctrica . . . . .	128
5.12 Nanopartículas de Co sobre Si(100), muestra de referencia para el sistema multicapa	129



5.13 Imagen TEM de NPs de Co depositadas sobre una rejilla, muestra de referencia para la multicapa de $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	129
5.14 Imagen de TEM de la sección transversal de las multicapa de $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	130
5.15 Imagen HRTEM de una nanopartícula de Co del sistema multicapa de la figura 5.14 rodeada por $\text{SiO}_{1.8}$ . . . . .	130
5.16 Ciclos de histéresis para NPs de Co en la matriz de $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	131
5.17 Ciclo de histéresis a 300 K ajustado a la función de Langevin para NPs de Co en la matriz de $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	132
5.18 Magnetización en función de la temperatura para las NPs de Co embebidas en la matriz $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	133
5.19 Ciclos de histéresis en ZFC y FC para las NPs de Co embebidas en la matriz $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	134
5.20 Evolución del ciclo de histerésis ZFC normalizado a la imanación de saturación como una función del campo reducido para el sistema $(\text{SiO}_{1.8}/\text{Co})_4$ . . . . .	135
A.1 Representación del efecto de convolución de una punta de AFM . . . . .	149
A.2 Esquema representativo de puntas modificadas . . . . .	151
A.3 Imágenes y perfiles de AFM obtenidos con puntas sin modificar y con puntas modificadas para una estructura 0D . . . . .	152
A.4 Imágenes y perfiles de AFM obtenidos con puntas sin modificar y con puntas modificadas de una estructura 2D . . . . .	153
A.5 Esquema de la fuente de agregados (ICS) . . . . .	154
A.6 Esquema del dispositivo objeto de la invención . . . . .	155
A.7 Fotografía de la configuración externa del tricátodo . . . . .	155
A.8 Fotografía de los detalles internos del tricátodo . . . . .	156
A.9 Fotografía del tricátodo y del montaje en la cámara de UHV . . . . .	156
B.1 Esquema de un agregado . . . . .	161
B.2 Esquema del régimen de tamaños de los agregados . . . . .	162
B.3 Procesos fundamentales en la colisión agregado-superficie . . . . .	167
B.4 Ritmo de depósito de agregados de Cu como una función de la potencia del magnetrón . . . . .	169
B.5 Número promedio de átomos por agregado en función de la longitud de agregación	170
B.6 Masa del agregado en función el flujo de gas de Ar y de gas de He . . . . .	170
C.1 Modos de rotación de la imanación. . . . .	176
C.2 Partícula modelo de Stoner-Wohlfarth. . . . .	178

3.1	Concentraciones atómicas para el Co y el V . . . . .	63
4.1	Sistemas fabricados y parámetros de crecimiento . . . . .	83
4.2	Porcentajes de recubrimientos para la matriz de Au . . . . .	89
4.3	Porcentajes de recubrimientos para la matriz de V . . . . .	89



